



00 97178

TRAMITE 02 EVENTO 01 ACTUACION 411

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** ✓
Constituida bajo las leyes de Alemania

No. de identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Alemania ✓

Departamento o Estado

Dirección

Ciudad

D 51368 Leverkusen

Teléfono

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

EMILIO FERRERO

Dirección y Domicilio

Carrera 4 No. 72-35 ✓

Ciudad

Bogotá. Colombia.

Teléfono: 3-47-36-11

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es) 1- Dr. Hubert DYKER 2- Wolfram ANDERSCH
3- Dr. Christoph ERDELEN 4- Peter LÖSEL ✓
5- Dr. Ralf NAUEN

Identificación

- 1- Andreas-Gryphius-Str. 20, 51065 Köln, Alemania.
2- Schlodderdicher Weg 77, 51469 Bergisch Gladbach, Alemania.
3- Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen, Alemania.
4- Grabenstr. 23, 40789 Monheim, Alemania.
5- Dechant-Miebach-Weg 43, 40764 Langenfeld, Alemania.

Dirección

Ciudad

Teléfono

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención **PESTICIDAS/DEPSIPÉPTIDOS**

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒

NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐

UNIONISTA ☒

(33) País

(32) Fecha

(31) No. Solicitud

DE.

Convención de París.

22 de Diciembre de 1999

199 62 145.4

Para Publicar a los

☐ 6 meses

☐ 12 meses

☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

Colo: 0698-801-141-4 JJC/mrm-ID.916

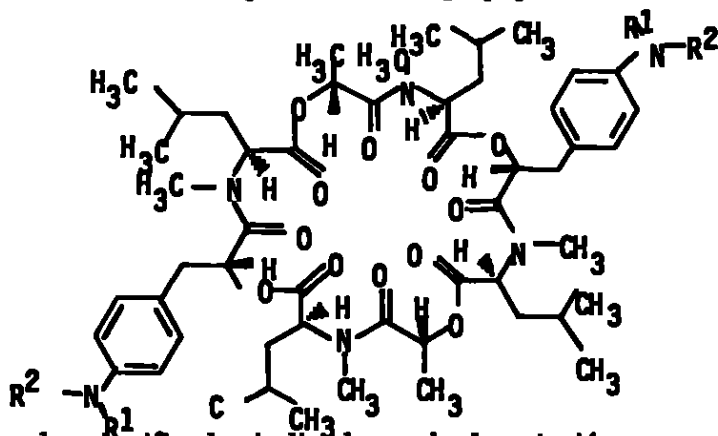
(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

: A01N 037/044

L. L. S. 2000

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al empleo de ciclodepsipéptidos con 24 miembros de la fórmula (I):



en la que R¹ y R² tienen los significados indicados en la descripción, Para la lucha contra las plagas animales en medicina veterinaria, en la higiene, en agricultura, en silvicultura y en la protección de los materiales así como agentes pesticidas, que contienen estos depsipéptidos así como a los nuevos depsipéptidos de la fórmula (I).

ANEXOS DE LA SOLICITUD

- | | |
|--|-------------------------------------|
| Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica | ☒ |
| Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC | ☒ |
| Recibo de la tasa respectiva | ☒ |
| Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación | ☐ |
| Si se reivindica prioridad Andina: | |
| Copia de la primera solicitud | ☐ |
| Traducción oficial | ☐ |
| Si se reivindica prioridad Unionista: | |
| Copia certificada de la primera solicitud: <i>Alemania No. 199 62 145.4</i> | ☒ |
| Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior | |
| Traducción simple | ☒ |
| Capítulo descriptivo | ☒ |
| Dibujos, planos necesarios | ☐ |
| Capítulo reivindicatorio | ☒ |
| Tarjeta archivo propietarios según formato | ☒ |
| Tarjeta archivo temático según formato | ☒ |
| Extracto para publicación según formato | ☒ |
| Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms | ☒ |
| Otros Documentos | ☐ |

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

Emilio Ferrero

NOMBRE EMILIO FERRERO

438.019 de Usaqué

T.P.No. 31.929

PESTICIDAS/DEPSIPÉPTIDOS.

La presente invención se refiere al empleo de determinados ciclodepsipéptidos con 24 miembros para la lucha contra las pestes animales en medicina veterinaria, en la higiene, en agricultura, en silvicultura y en la protección de los materiales así como a pesticidas que contienen estos depsipéptidos.

Los depsipéptidos cíclicos así como su obtención y empleo a modo de parasiticidas contra helmintos, nematodos y trematodos en animales (endoparasiticidas) constituyen ya el objeto de un gran número de publicaciones anteriores.

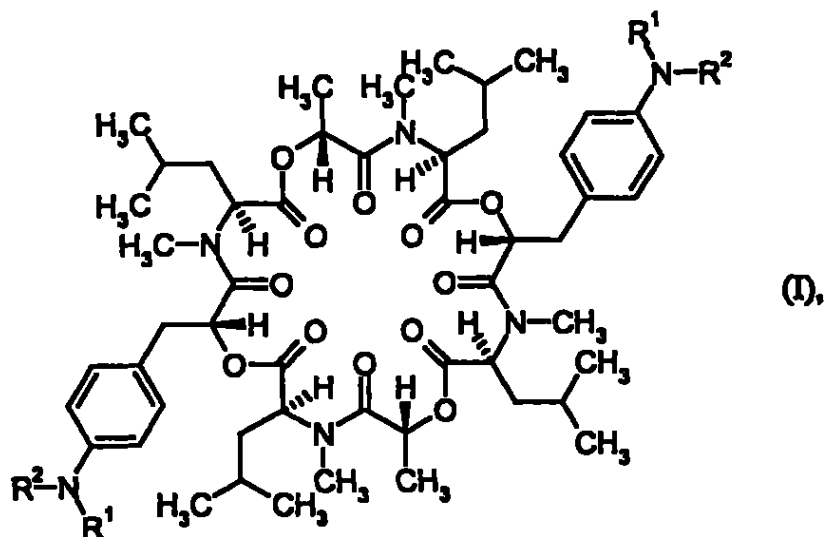
De manera ejemplificativa se conoce un ciclo depsipéptido con la designación PF 1022 y su efecto contra los endoparásitos (EP-A 382 173 y EP-A 503 538). Se han descrito otros depsipéptidos cíclicos y su efecto endoparasiticida (ciclooctadepsipéptidos: WO 98/55 469; WO 98/43 965; WO 93/19 053; EP-A 634 408; WO 94/ 19 334; WO 95/07 272; EP-A 626 375; EP-A 626 376; EP-A 664 297; EP 634 408; EP-A 718 298; WO 97/09 331; ciclohexadepsipéptidos: WO 93/25 543; WO 95/27 498; EP-A 658 551; ciclotetradepsipéptidos EP-A 664 297; dioxomorfolinas: WO 96/38 165; JP 08 222 552) y depsipéptidos de cadena abierta (EP-A 657 171; EP-A 657 172; EP-A 657 173; WO 97/07 093).

También se sabe ya que determinados ciclodepsipéptidos con 24 miembros, por ejemplo Bassianolid y PF1022A, presentan una actividad insecticida contra gusanos de seda (véase M. Kanaoka et al., Agric. Biol. Chem. 43 (5), 1979, páginas 1079-83; JP 05 271 013).

Sin embargo la actividad insecticida de estos compuestos conocidos con anterioridad, especialmente con ocasión de bajas cantidades y concentraciones de

aplicación no es completamente satisfactoria desde todos los puntos de vista.

La invención se refiere a un agente para la lucha contra las plagas animales, caracterizado por un contenido en al menos un compuesto de la fórmula (I),



en la que

R¹ y R² significan, respectivamente, alquilo, alquenilo, ω-alcoxialquilo, ω-halógenoalquilo, arilalquilo en caso dado substituido o

R¹ y R² también junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, significan un heterociclo saturado o insaturado, mono a tricíclico, en caso dado puentado, substituido en caso dado, que puede contener de uno a tres heteroátomos mas de la serie formada por nitrógeno, oxígeno y azufre, estando enlazados estos restos fundamentalmente, de manera respectiva, a través de un átomo de carbono saturado, con el átomo de nitrógeno y estando excluido morfolino (R¹ y R² = -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-).

Los compuestos de la fórmula general (I) pueden presentarse, en función del tipo de los substituyentes, a modo de mezclas de isómeros geométricos y/o ópticos de diversa composición. La invención se refiere tanto a los isómeros puros como

4

también a las mezclas de los isómeros.

Los ciclodepsipéptidos con 24 miembros, empleables según la invención, están definidos en general por medio de la fórmula (I).

Preferentemente,

R^1 y R^2 significan, respectivamente, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, ω -alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, ω -flúor-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, ω -cloro-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, ω -bromo-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, fenil-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado de una a tres veces por flúor, por cloro, por metilo, por metoxi.

Preferentemente,

R^1 y R^2 significan también junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo saturado o insaturado monocíclico hasta bicíclico, puenteado en caso dado, substituido en caso dado por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por fenilo o por fenoximetilo substituidos en caso dado o por alquilcarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono, que puede contener uno o dos heteroátomos mas de la serie formada por nitrógeno, oxígeno y azufre, estando enlazados fundamentalmente estos restos respectivamente a través de un átomo de carbono saturado, con el átomo de nitrógeno y estando excluido morfolino (R^1 y $R^2 = -CH_2-CH_2O-CH_2-CH_2-$).

De forma especialmente preferente,

R^1 y R^2 significan respectivamente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alilo, 2-butenilo, ω -alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, ω -cloro-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, ω -bromo-

alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bencilo substituido en caso dado de una a tres veces por flúor, por cloro, por metilo, por metoxi.

De forma especialmente preferente,

R¹ y R² significan, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, morfolino substituido una o dos veces por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por fenoximetilo, por fenilo, por tolilo, por xililo, por flúorfenilo o por clorofenilo, morfolino 2,6- o 3,5-puenteado por -CH₂-, -(CH₂)₂- o por -(CH₂)₃-, significa 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo, 1-piperazinilo, hexahidro-1-pirazinilo, 4-tetrahidro-1,4-tiazin-1-ilo, hexahidro-1,5-oxazocin-5-ilo substituidos en caso dado una o dos veces por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por fenoximetilo, por fenilo, por tolilo, por xililo, por flúorfenilo o por clorofenilo, pudiendo estar substituido en caso dado el nitrógeno por alquilcarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono.

De forma muy especialmente preferente,

R¹ y R² significan respectivamente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, alilo, 2-butenilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 3-metoxi-1-propilo, 4-metoxi-1-butilo, 2-cloroetilo, 3-cloro-1-propilo, 4-cloro-1-butilo, 2-bromometilo, 3-bromo-1-propilo, 4-bromo-1-butilo o bencilo.

De una forma muy especialmente preferente,

R¹ y R² significan también, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo, 3,5-dimetilmorfolino, 2-fenoximetilmorfolino, 3-fenilmorfolino, 3-aza-8-oxa-biciclo[3.2.1]-oct-1-ilo, 4-acetil-1-piperazinilo, 4-tetrahidro-1,4-tiazin-1-ilo o hexahidro-1,5-oxazocin-5-ilo.

Las definiciones de los restos o bien las explicaciones indicadas anteriormente de manera general o indicadas en los intervalos preferentes pueden combinarse arbitrariamente entre sí, es decir incluso entre los intervalos correspondientes y los intervalos preferentes. Estas son válidas para los productos finales así como para los productos de partida y para los productos intermedios de manera correspondiente.

Según la invención serán preferentes los compuestos de la fórmula (I), en los que se presente una combinación de los significados indicados anteriormente de manera preferente (preferentemente).

Según la invención serán especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (I), en los que se presente una combinación de los significados indicados anteriormente de manera especialmente preferente.

Según la invención serán muy especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (I) en los que se presente una combinación de los significados indicados anteriormente de manera muy especialmente preferente.

Los restos hidrocarbonados saturados o insaturados tales como alquilo o alquenilo pueden ser, incluso en combinación con heteroátomos, tal como por ejemplo en alcoxi, de cadena lineal o de cadena ramificada en tanto en cuanto esto sea posible.

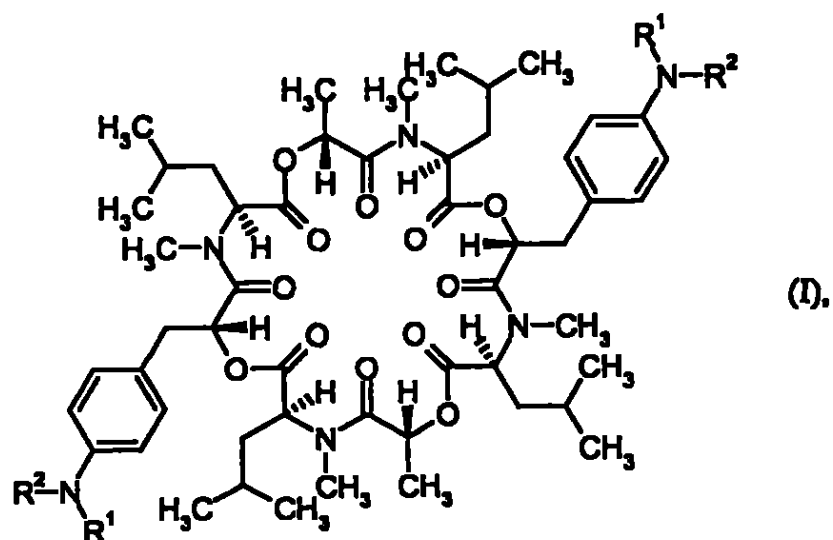
Los restos substituidos en caso dado pueden estar mono o polisubstituidos, pudiendo ser los substituyentes iguales o diferentes en el caso de una polisubstitución.

Los productos activos, empleables según la invención, son parcialmente conocidos. Su obtención se ha descrito en la literatura anteriormente citada.

Los nuevos compuestos de la fórmula (I) constituyen igualmente un objeto

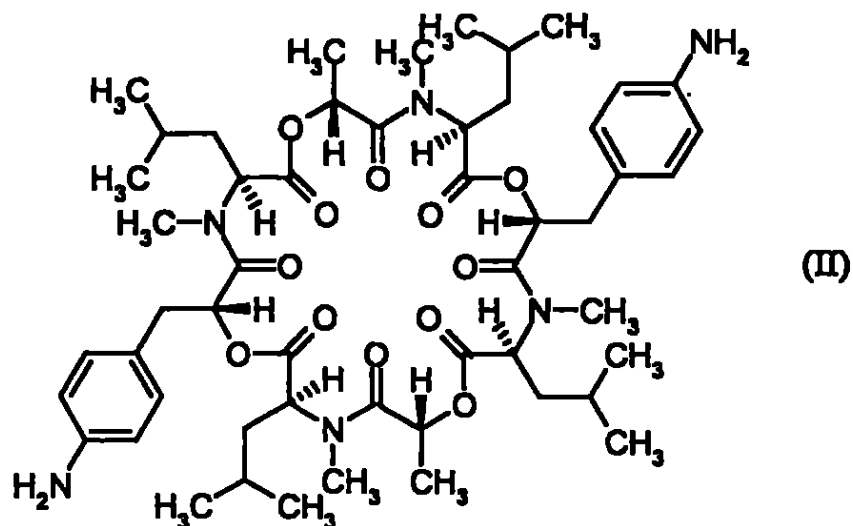
de esta solicitud.

Además se ha encontrado un procedimiento para la obtención de los compuestos de la fórmula (I)



en la que

R^1 y R^2 tienen los significados anteriormente indicados, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula (II)



en el caso en que los restos R^1 y R^2 no estén enlazados, con compuestos de la

fórmula (III-a)



en la que

R^{1-1} tiene los significados citados en la definición de la fórmula (I) para R^1 y R^2 y

en el caso en que los restos R^1 y R^2 estén enlazados, como se ha indicado en la definición de la fórmula (I), se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (III-b)



en la que

A significa un resto α,ω -alquilo en caso dado substituido, que también puede estar puentado de manera monocíclica o bicíclica y, con excepción de los átomos enlazantes con el resto X, que son átomos de carbono saturados, puede significar de uno a tres heteroátomos mas de la serie formada por nitrógeno oxígeno y azufre, y

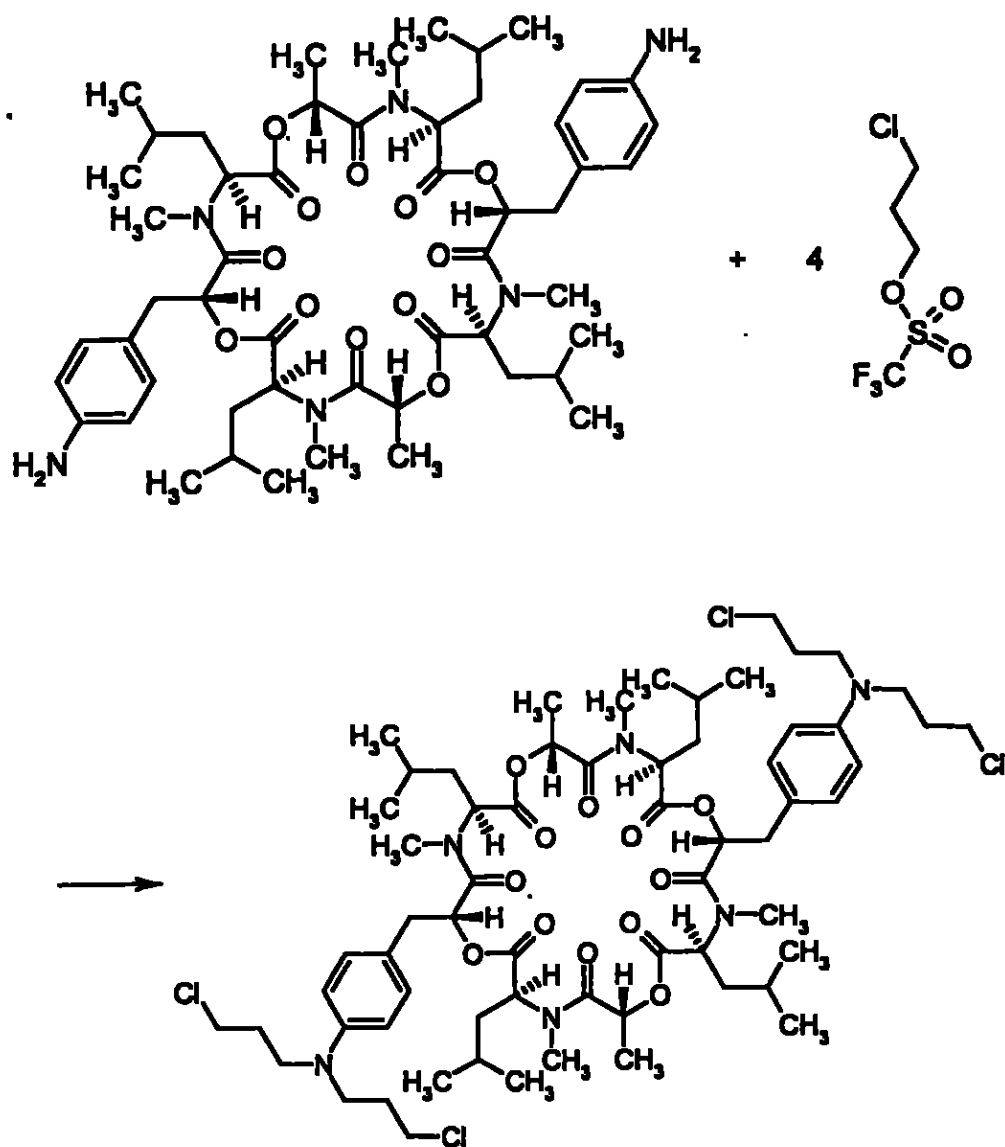
X en las fórmulas (III-a) y (III-b) significa un grupo disociable tal como por ejemplo cloro, bromo, yodo, metilsulfoniloxi, trifluormetilsulfoniloxi o toilsulfoniloxi,

en presencia de un agente aceptor de ácido y, en caso dado, de un diluyente y, en caso dado, de un agente auxiliar de la reacción.

En este caso A significa de manera preferente y de manera especialmente preferente restos análogos a los significados de R^1 y R^2 en la definición de la fórmula (I).

Si se emplean, por ejemplo, 3-cloropropiltriflato (y bis-aminocompuesto de la fórmula (II)) como productos de partida podrá representarse el desarrollo de la reacción del procedimiento por medio del esquema de fórmulas siguiente:

-9-



La diamina de la fórmula (II), necesaria para la realización del procedimiento, es conocida, entre otras publicaciones, por la EP-A 872 481 puede prepararse como allí se ha descrito.

Los otros compuestos necesarios están definidos en general por medio de las fórmulas (IIIa) y (IIIb). En estas fórmulas R^1 o bien A tienen preferentemente, de manera análoga a lo que ocurre con las definiciones de los restos R^1 y R^2 , los significados dados en la definición de los compuestos de la fórmula (I), empleables

según la invención.

Los compuestos de las fórmulas (III-a) y (III-b) pueden obtenerse comercialmente o pueden prepararse por medios conocidos en general de la química orgánica (véase también Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley Interscience, etc).

Como aceptores de ácido para la realización del procedimiento entran en consideración las bases inorgánicas u orgánicas usuales. A éstas pertenecen, preferentemente, acetatos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos, tales como por ejemplo acetato de sodio, de potasio, de calcio o de amonio, bicarbonato de sodio o de potasio, así como aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU). Preferentemente se emplearán carbonato de sodio, de potasio o de cesio, bicarbonato de sodio o de potasio, trietilamina, diisopropiletilamina o N-metilmorfolina.

El procedimiento se lleva a cabo preferentemente en presencia de un diluyente. A éstos pertenecen agua, disolventes orgánicos o mezclas arbitrarias de los mismos. De manera ejemplificativa pueden citarse: hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como por ejemplo éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano, dicloro-, tricloroetano o tetracloroetileno; éteres, tales como dietil-, diisopropil-, metil-t-butil-, metil-t-amiléter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, dietilenglicoldimetiléter o

anisol; cetonas, tales como acetona, butanona, metil-isobutilcetona o ciclohexanona; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo; amidas, tales como formamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o hexametilfósforotriamida; N-óxidos tal como N-óxido de N-metilmorfolina; ésteres, tales como acetato de metilo, de etilo o de butilo; sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido; sulfonas, tal como sulfolano; alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter; agua. Son preferentes propionitrilo, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, diclorometano.

Como agentes auxiliares de la reacción pueden emplearse halogenuros de metales alcalinos o de amonio cuaternario, tales como, por ejemplo, yoduro de litio, de sodio o de tetrabutilamonio.

La temperatura de la reacción en la realización del procedimiento puede variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 20° y 150°C, preferentemente a 50° hasta 130°C, de forma especialmente preferente a 80° hasta 120°C.

En la realización del procedimiento se emplean, por mol del compuesto de la fórmula (I), de 4 hasta 20 moles, preferentemente de 5 hasta 10 moles de compuesto monofuncional de la fórmula (III-a) o bien la mitad del compuesto bifuncional de la fórmula (III-b). La cantidad del agente aceptor de ácido empleada no es crítica hacia arriba. Preferentemente se utiliza una cantidad equivalente a la cantidad del compuesto de la fórmula (III). Esto último es válido también para la cantidad de un agente auxiliar de la reacción a ser empleado en caso dado.

Las reacciones pueden llevarse a cabo a presión normal o bajo presión mas

elevada. Preferentemente se trabajará a presión normal. La conducción de la reacción, la elaboración y el aislamiento de los productos de la reacción se lleva a cabo según métodos conocidos en general. Los productos finales se purifican preferentemente mediante cristalización, separación por cromatografía o mediante eliminación de los componentes volátiles, en caso dado en vacío (véanse también los ejemplos de obtención).

Los productos activos según la invención son adecuados, con una buena compatibilidad para las plantas y una toxicidad conveniente para los mamíferos, para la lucha contra las plagas animales, preferentemente contra insectos, arácnidos y nematodos, que se presentan en agricultura, en silvicultura, para la protección de productos almacenados y de materiales así como en el campo de la higiene. Son activos frente a especies normalmente sensibles y resistentes así como contra todos o algunos de los estadios del desarrollo. A las plagas anteriormente citadas pertenecen:

Del orden de los isópodos por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Del orden de los sinfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*.

Del orden de los tisánuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.

Del orden de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.

Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes* spp..

Del orden de los anópluros, por ejemplo, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp..

Del orden de los malófagos, por ejemplo, *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp..

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..

Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp..

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*,

Carpocapsa pomonella, *Pieris* spp., *Chilo* spp. *Pyrausta nubilalis*, *Ephesia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*. *Capua reticula*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Del orden de los sifonópteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Del orden de los arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Lactrodectus mactans*.

Del orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

A los nematodos parasitantes de las plantas pertenecen, por ejemplo, *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp..

Los productos activos de la fórmula (I), empleables según la invención, se caracterizan especialmente por un excelente efecto contra lepidópteros tales como orugas de *Spodoptera frugiperda* y *Heliothis virescens*.

Los productos activos según la invención pueden transformarse en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos atomizables, suspensiones, polvos, agentes de espolvoreado, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados en suspensión-emulsión, materiales naturales y sintéticos impregnados con el producto activo, así como microencapsulados en materiales polímeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo mediante mezclado de los compuestos activos con extendedores, es decir, con disolventes líquidos y/o excipientes sólidos, en caso dado con empleo de agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o medios generadores de espuma.

Cuando se emplea agua como extendedor, se pueden utilizar disolventes orgánicos, por ejemplo, como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración preferentemente: los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo las fracciones de petróleo, los alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, o los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido así como el agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración:

por ejemplo sales de amonio y los minerales naturales molturados, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatoméas y los minerales sintéticos molturados, tal como ácido silícico altamente dispersado, el óxido de aluminio y silicatos, como excipientes sólidos para granulados entran en consideración: por ejemplo los minerales naturales quebrados y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita, así como los granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas y granulados de material orgánico, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o espumantes entran en consideración: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres polioxietilenados de los ácidos grasos, los éteres polioxietilenados de los alcoholes grasos, por ejemplo, el alquilarilpoliglicoléter, los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos, los arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como dispersantes entran en consideración: por ejemplo, las lejías sulfíticas de lignina y la metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulables o en forma de latex, tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, así como fosfolípidos naturales tales como cefalina y lecitina, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul Prusia y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálicos así como nutrientes en trazas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen, en general, entre 0,1 y 95 % en peso, preferentemente entre 0,5 y 90 % de producto activo.

Los productos activos según la invención pueden presentarse en sus formulaciones usuales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en mezcla con otros productos activos, tales como insecticidas, cebos, esterilizantes, acaricidas, nematocidas, fungicidas, productos reguladores del crecimiento o herbicidas. A los insecticidas pertenecen por ejemplo ésteres del ácido fosfórico, carbamatos, ésteres del ácido carbónico, hidrocarburos clorados, fenilureas, productos preparados por medio de micro-organismos y similares.

Son componentes de la mezcla especialmente convenientes, por ejemplo, los siguientes:

Fungicidas:

2-Aminobutano; 2-anilino-4-metil-6-ciclopropilpirimidina; 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluormetoxi-4'-trifluor-metil-1,3-tiazol-5-carboxanilida; 2,6-dicloro-N-(4-trifluor-

metilbencil)benzamida; (E)-2-metoxiimino-N-metil-2-(2-fenoxifenil)-acetamida; 8-hidroxiquinolinsulfato; metil-(E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)-pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilato; metil-(E)-metoxiimino [alfa-(o-toliloxi)-o-tolil]acetato; 2-fenilfenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blastacidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Butiobate, polisulfuro de calcio, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofuanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodin, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorf, Fentinacetate, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxil, Fumecyclox, Guazatine, Hexaclorobenceno, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, composiciones de cobre, tales como; hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina de cobre y mezcla de Bordeaux,

Mancopper, Mancozeb, Maneb Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Dimetilditiocarbamato de níquel, Nitrothal-isopropilo, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Perfurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrefenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Azufre y composiciones de azufre, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-metilo, Thiram, Tolclophos-metilo, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram.

Bactericidas:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, dimetilditiocarbamato de níquel, Kasugamycin, Oethilidon, ácido furanocarboxílico, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

Insecticidas/Acaricidas/Nematicidas:

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, bacillus subtilis, bacillus thuringiensis, Baculovirus, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb,

Bensultap, Benzoximate, Betacyluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxin, Butylpiridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-metilo, Diaclofen, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodio, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emarnectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Ethofenprox, Etoxazole, Etrimphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxido, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocycythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granulosevirus,

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Isazophos, Isofenphos, Isoxathion, Ivemectin,

Poliedrovirus nucleares,

Lamda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbarn, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae,
 Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenizide,
 Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,
 Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron,
 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M,
 Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,
 Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,
 Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine,
 Pyrachlofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen,
 Pyriproxifen,
 Quinalphos.
 Ribavirin,
 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,
 Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron,
 Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-
 cypermethrin, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hidrógeno oxalato, Thiodicarb,
 Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate,
 Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
 Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii,
 YI 5302,
 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos,
 (1R-cis)-[5-(fenilmetil)-3-furanil]-metil-3-[(dihidro-2-oxo-3(2H)-furaniliden)-metil]-
 2,2-dimetilciclopropanocarboxilato
 (3-fenoxifenil)-metil-2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato
 1-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]tetrahidro-3,5-dimetil-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imina

2-(2-cloro-6-fluorfenil)-4-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-4,5-dihidro-oxazol
 2-(acetiloxi)-3-dodecil-1,4-naftalindiona
 2-cloro-N-[[[4-(1-feniletoxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida
 2-cloro-N-[[[4-(2,2-dicloro-1,1-difluoretoxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida
 3-metilfenil-propilcarbamato
 4-[4-(4-etoxifenil)-4-metilpentil]-1-fluor-2-fenoxi-benceno
 4-cloro-2-(1,1-dimetiletil)-5-[[2-(2,6-dimetil-4-fenoxifenoxi)etil]tio]-3(2H)-
 piridazinona
 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinona
 4-cloro-5-[(6-cloro-3-piridinil)metoxi]-2-(3,4-diclorofenil)-3(2H)-piridazinona
Bacillus thuringiensis cepa EG-2348
 [2-benzoil-1-(1,1-dimetil)-hidrazida del ácido benzoico
 butanoato de 2,2-dimetil-3-(2,4-diclorofenil)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ilo
 [3-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2-tiazolidiniliden]-cianamida
 dihidro-2-(nitrometilen)-2H-1,3-tiazina-3(4H)-carboxaldehido
 etil-[2-[[1,6-dihidro-6-oxo-1-(fenilmetil)-4-piridazinil]oxi]etil]-carbamato
 N-(3,4,4-trifluor-1-oxo-3-butenil)-glicina
 N-(4-clorofenil)-3-[4-(difluormetoxi)fenil]-4,5-dihidro-4-fenil-1H-pirazol-1-
 carboxamida
 N-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-N'-metil-N"-nitro-guanida
 N-metil-N'-(1-metil-2-propenil)-1,2-hidrazindicarbotioamida
 N-metil-N'-2-propenil-1,2-hidrazindicarbotioamida
 O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilfosforoamidotioato.

También es posible una mezcla con otros productos activos, tales como herbicidas o con abonos y reguladores del crecimiento.

Los productos activos según la invención pueden presentarse además en sus formulaciones usuales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con sinérgicos. Los sinérgicos son compuestos mediante los cuales se aumenta el efecto de los productos activos sin que el sinérgico agregado tenga que ser activo en sí mismo.

El contenido en producto activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones usuales en el comercio puede variar dentro de amplios límites. La concentración en producto activo de las formas de aplicación puede encontrarse de 0,0000001 hasta 95 % en peso de producto activo, preferentemente entre 0,0001 y 1 % en peso.

La aplicación se lleva a cabo en una forma adaptada a las formas de aplicación.

Cuando se emplean contra las plagas de la higiene y de los productos almacenados, los productos activos se caracterizan por el efecto residual sobresaliente sobre la madera y la arcilla así como por una buena estabilidad a los álcalis sobre soportes enalados.

Los productos activos según la invención no solamente son activos contra las plagas de las plantas, de la higiene y de los productos almacenados, sino también en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos de los animales (ectoparásitos) tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros migratorios, moscas (chupadoras y picadoras), larvas parasitantes de moscas, piojos, liendres del cabello, liendres de las plumas y pulgas. A estos parásitos pertenecen:

Del orden de los anopluros, por ejemplo *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..

Del orden de los malofagidos y de los sub-órdenes amblicerinos así como isqunocerinos, por ejemplo *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp..

Del orden de los dípteros y de los sub-órdenes nematocerinos así como braquicerinos, por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypodema* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp..

Del orden de los sifonapteridos, por ejemplo *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

Del orden de los heteropteridos, por ejemplo *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Del orden de los blataridos, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blatella germanica*, *Supella* spp..

De las sub-clase de los ácaros (Acarida) y del orden de los meta- así como mesoestigmatos, por ejemplo *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemaphysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Railletia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..

Del orden de los actinedidos (Prostigmata) y acarididos (Astigmata), por ejemplo *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp.,

Psorergates spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminosioptes* spp..

Los productos activos según la invención de la fórmula (I) son adecuados también para la lucha contra los artrópodos, que atacan a los animales útiles en agricultura tales como, por ejemplo, vacas, corderos, cabras, caballos, chanchos, asnos, camellos, búfalos, conejos, gallinas, pavos, patos, gansos, abejas, demás animales domésticos tales como, por ejemplo, perros, gatos, pájaros de salón, peces de acuario así como a los denominados animales de ensayo, tales como, por ejemplo, hámster, conejillos de Indias, ratas y ratones. Mediante la lucha contra estos artrópodos se evitaban casos de defunción y reducciones del rendimiento (en el caso de la carne, leche, lana, pieles, huevos, miel etc), de forma que, mediante el empleo de los productos activos según la invención es posible un mantenimiento de los animales mas económico y sencillo.

La aplicación de los productos activos según la invención se lleva a cabo en el sector de la veterinaria de forma conocida mediante administración enteral en forma de, por ejemplo, tabletas, cápsulas, bebidas, grageas, granulados, pastas, bolis, por medio del procedimiento a través de la comida "feed-through", de supositorios, mediante administración parenteral, tal como, por ejemplo, mediante inyección (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal y similares), implantatos, mediante aplicación nasal, mediante aplicación dermal en forma, por ejemplo de inmersión o de baño (Dippen), pulverizado (Spray), regado superficial (Pour-on y Spot-on), de lavado, de empolvado así como con ayuda de cuerpos moldeados que contengan el producto activo tales como collarines, marcas para las

orejas, marcas para el rabo, bandas para las extremidades, cabestros, dispositivos de marcado, etc.

Cuando se emplean para ganado doméstico, aves, animales domésticos etc. pueden emplearse los productos activos (I) como formulaciones (por ejemplo polvos, emulsiones, agentes capaces de extenderse), que contengan los productos activos en cantidades de 1 a 80 % en peso, directamente o tras dilución de 100 hasta 10.000 veces o pueden emplearse a modo de baño químico.

Además se ha encontrado que los compuestos de la fórmula (I) según la invención presentan una elevada actividad insecticida contra insectos, que destruyen los materiales industriales.

De manera ejemplificativa y preferente - sin embargo sin carácter limitativo - pueden citarse los insectos siguientes:

Escarabajos, tales como

Hylotrupes bajulus, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpine*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*; *Xyleborus spec.*, *Tryptodendron spec.*, *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.*, *Dinoderus minutus*.

Himenópteros, tales como

Sirex juvencus, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

Termitas, tales como

Kaloterms flavicollis, *Cryptoterms brevis*, *Heteroterms indicola*, *Reticuliterms flavipes*, *Reticuliterms santonensis*, *Reticuliterms lucifugus*, *Mastoterms darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterms formosanus*.

Tisanuros, tal como *Lepisma saccharina*.

Por materiales industriales se entenderán en el contexto presente materiales no-vivos, tales como, preferentemente, materiales sintéticos, pegamentos, colas, papel y cartón, cuero, madera y productos de elaboración de la madera y pinturas.

De una manera muy especial, los materiales a ser protegidos contra el ataque de los insectos están constituidos por madera y productos de elaboración de la madera.

Por madera y productos de elaboración de la madera, que pueden ser protegidos por medio de los agentes según la invención o de las mezclas que los contengan, deberá entenderse, por ejemplo: madera para la construcción, vigas de madera, traviesas para ferrocarril, piezas para puentes, costillas para barcas, vehículos de madera, cajas, paletas, contenedores, postes telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, contrachapado de madera, placas de contrachapado, trabajos de carpintería o productos de madera, que encuentran aplicación, de una manera muy general, en el hogar o en la industria de la construcción.

Los productos activos pueden emplearse como tales, en forma de concentrados o de formulaciones usuales en general tales como polvos, granulados, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

Las citadas formulaciones puede prepararse en forma en si conocida, por ejemplo por mezclado de los productos activos con al menos un disolvente o bien diluyente, emulsionante, dispersantes y/o aglutinante o agente de fijación, repelente del agua, en caso dado secantes y estabilizantes contra los UV y, en caso dado, colorantes y pigmentos así como otros agentes auxiliares de elaboración.

Los agentes o concentrados insecticidas a ser empleados para la protección de la madera y de los materiales de madera, contienen el producto activo según la invención en una concentración de 0,0001 hasta 95 % en peso, especialmente de 0,001 hasta 60 % en peso.

Las cantidades de los agentes o bien de los concentrados empleados dependen del tipo y del origen de los insectos y del medio. Las cantidades de aplicación óptimas pueden determinarse respectivamente por medio de series de ensayos previamente a la aplicación. En general sin embargo es suficiente con emplear de 0,0001 hasta 20 % en peso, preferentemente de 0,001 hasta 10 % en peso del producto activo, referido al material a ser protegido.

Como disolvente y/o diluyente sirve un disolvente o una mezcla de disolventes órgano-químicos y/o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos, oleaginosos o tipo oleaginoso, difícilmente volátiles y/o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos polares y/o agua y, en caso dado un emulsionante y/o humectante.

Como disolventes órgano-químicos se emplearán, preferentemente, disolventes oleaginosos o de tipo oleaginoso, con un índice de evaporación situado por encima de 35 y un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente situado por encima de 45°C. A modo de tales disolventes difícilmente volátiles, insolubles en agua, oleaginosos o de tipo oleaginoso, se emplearán aceites minerales correspondientes o sus fracciones aromáticas o mezclas de disolventes que contengan aceites minerales, preferentemente bencina para ensayos, petróleo y/o alquilbenceno.

Ventajosamente se emplearán aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170 hasta 220°C, bencina para ensayos con un intervalo de ebullición de 170 hasta 220°C, aceite para husillos con un intervalo de ebullición de 250 hasta

350°C, petróleo o bien hidrocarburos aromáticos con un intervalo de ebullición de 160 hasta 280°C, aceite de terpentina y similares.

En una forma de realización preferente se emplearán hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180 hasta 210°C o mezcla de elevado punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición de 180 hasta 220°C y/o aceite para husillos y/o monocloronaftalina, preferentemente α -monocloronaftalina.

Los disolventes orgánicos, difícilmente volátiles, oleaginosos o de tipo oleaginoso, con un índice de evaporación situado por encima de 35 y con un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, pueden substituirse parcialmente por disolventes órgano-químicos ligeros o de volatilidad media, con la condición de que la mezcla de disolventes presente un índice de evaporación situado por encima de 35 y un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, y que la mezcla insecticida-fungicida sea soluble o emulsionable en esta mezcla de disolventes.

Según una forma de realización preferente se substituirá una parte del disolvente o de la mezcla de disolventes órgano-químicos o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos alifáticos, polares. Preferentemente se emplearán disolventes órgano-químicos alifáticos que contengan grupos hidroxilo y/o éster y/o éter, tales como, por ejemplo, glicoléter, ésteres o similares.

Como aglutinantes órgano-químicos se emplearán en el ámbito de la presente invención las resinas sintéticas y/o los aceites secantes de fraguado, en si conocidos, diluibles con agua y/o solubles o dispersables o bien emulsionables en los disolventes órgano-químicos empleados, especialmente aglutinantes constituidos por o que contengan resina acrílica, una resina vinílica, por ejemplo acetato de polivinilo,

resina de poliéster, resina de policondensación o de poliadición, resina de poliuretano, resina alquídica o bien resina alquídica modificada, resina fenólica, resina hidrocarbonada tal como resina de indeno-cumarona, resina de silicona, aceites secantes vegetales y/o secantes y/o aglutinantes secantes físicos a base de una resina natural y/o sintética.

La resina sintética, empleada como aglutinante puede utilizarse en forma de una emulsión, dispersión o solución. Como aglutinantes pueden emplearse también betún o sustancias bituminosas hasta un 10 % en peso. De manera complementaria pueden emplearse colorantes, pigmentos agentes repelentes del agua, correctores del olor e inhibidores o agentes protectores contra la corrosión en si conocidos, y similares.

Es preferente emplear en el medio o en el concentrado, según la invención, como aglutinante órgano-químico al menos una resina alquídica o bien una resina alquídica modificada y/o un aceite vegetal secante. Preferentemente se emplearán según la invención resinas alquídicas con un contenido en aceite mayor que el 45 % en peso, preferentemente del 50 hasta el 68 % en peso.

El aglutinante citado puede substituirse parcial o totalmente por un agente(mezcla) de fijación o por una plastificante(mezcla). Estos aditivos deben evitar una volatilización de los productos activos así como una cristalización o bien una precipitación. Preferentemente substituyen a un 0,01 hasta un 30 % del aglutinante (referido al 100 % del aglutinante empleado).

Los plastificantes son de la clase química de los ésteres del ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, de dioctilo o de bencilbutilo, ésteres del ácido fosfórico, tal como el fosfato de tributilo, ésteres del ácido adípico, tal como el adipato de di-(2-etilhexilo), estearatos tales como estearato de butilo o estearato de

amilo, oleatos tal como oleato de butilo, éteres de glicerina o glicoléteres de elevado peso molecular, ésteres de glicerina así como ésteres del ácido p-toluenosulfónico.

Los agentes de fijación están basados químicamente en polivinilalquiléteres tal como el polivinilmetiléter o en cetonas tales como benzofenona, etilenbenzofenona.

Como disolvente o bien diluyente entra en consideración especialmente el agua, en caso dado en mezcla con uno o varios de los disolventes o bien diluyentes, emulsionante y dispersantes órgano-químicos anteriormente citados.

Se consigue una protección especialmente efectiva de la madera mediante los procedimientos de impregnación a escala industrial, por ejemplo procedimientos al vacío, al vacío doble o a presión.

Los agentes listos para su aplicación pueden contener en caso dado otros insecticidas y, en caso dado uno o mas fungicidas adicionales.

Como componentes adicionales de la mezcla entran en consideración preferentemente los insecticidas y fungicidas citados en la WO 94/29 268. Los compuestos citados en este documento constituyen, expresamente, parte integrante de la presente solicitud.

Como componentes de mezcla muy especialmente preferentes entran en consideración insecticidas, tales como Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron y Triflumuron, así como fungicidas tales como Epoxiconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-yodo-2-propinil-butylcarbamat, N-octil-isotiazolin-3-ona y 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona.

Los productos activos son adecuados también para la lucha contra las pestes animales, especialmente contra insectos, arácnidos y ácaros, que se presentan en recintos cerrados tales como, por ejemplo, viviendas, naves de fábricas, oficinas, cabinas de vehículos automóviles y similares. Estos pueden emplearse para la lucha contra las pestes solos o en combinación con otros productos activos y productos auxiliares para los insecticidas domésticos. Estos son activos contra los tipos sensibles y resistentes así como contra todos los estadios de desarrollo. A estas pestes pertenecen:

Del orden de los escorpionideos, por ejemplo *Buthus occitanus*.

Del orden de los ácaros, por ejemplo *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

Del orden de los araneos, por ejemplo *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Del orden de los opiliones, por ejemplo *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Del orden de los diplopodos, por ejemplo *Blaniulus guttalatus*, *Polydesmus* spp..

Del orden de los quilopodos, por ejemplo *Geophilus* spp..

Del orden de los zigentomas, por ejemplo *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Del orden de los baltáridos, por ejemplo *Blatta orientales*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp.,

Periplaneta australasiae, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Del orden de los saltatorios, por ejemplo *Acheta domesticus*.

Del orden de los dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo *Kaloterms spp.*, *Reticuliterms spp.*

Del orden de los psocópteros, por ejemplo *Lepinatus spp.*, *Liposcelis spp.*

Del orden de los coleópteros, por ejemplo *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Dermestes spp.*, *Latheticus oryzae*, *Necrobia spp.*, *Ptinus spp.*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

Del orden de los dípteros, por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Chrysosoma pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila spp.*, *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus spp.*, *Sarcophaga carnaria*, *Simulium spp.*, *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula spp.*, *Tetramorium caespitum*.

Del orden de los anopluros, por ejemplo *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

La aplicación en el sector de los insecticidas domésticos se lleva a cabo solo o en combinación con otros productos activos adecuados tales como ésteres del ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, reguladores del crecimiento o productos activos de otras clases conocidas de insecticidas.

La aplicación se lleva a cabo en aerosoles, agentes de pulverización sin presión, por ejemplo sprays con bomba o espolvoreadores, dispositivos automáticos de nebulizado, nieblas, espumas, geles, productos evaporables con plaquetas de evaporación de celulosa o de material sintético, evaporadores para líquidos, evaporadores para geles y de membrana, evaporadores accionados por ventiladores, sistemas evaporadores sin consumo energético o bien pasivos, papeles contra las polillas, bolsitas contra las polillas y geles contra las polillas, como granulados o polvos, en cebos esparcibles o en estaciones para cebos.

La obtención y el empleo de los productos activos según la invención se desprenden de los ejemplos siguientes.

Ejemplos.

Rutina general de trabajo.

Se hacen reaccionar 0,979 g (1,00 mmoles) de bis-aminocompuesto de la fórmula (II), 6,18-di-(4-aminobencil)-3,9,15,21-tetraisobutil-4,10,12,16,22,24-hexametil-1,7,13,19-tetraoxa-4,10,16,22-tetraaza-ciclotetracosan-2,5,8,11,14,17, 20,23-octaona, y 3,8 mmoles de bistosilato (correspondiente a la fórmula (III-b); preparado a partir del diol correspondiente), en 10 ml de propionitrilo, en presencia

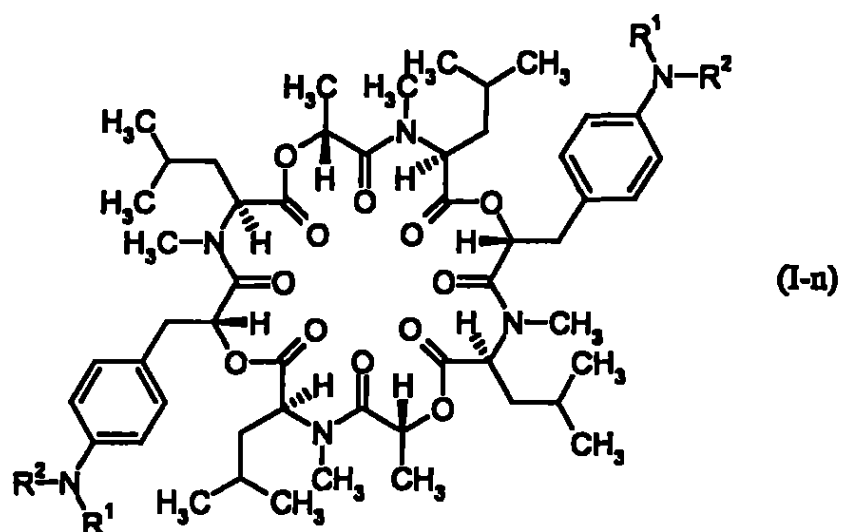
de 0,40 g (3,8 mmoles) de carbonato de sodio y 1,40 g (3,8 mmoles) de yoduro de tetra(n-butil)amonio durante 5 hasta 12 horas a 100°C.

Para la elaboración se diluye la solución de la reacción co acetato de etilo y se lava con solución semisaturada de cloruro de amonio, con solución saturada de bicarbonato de sodio y con solución saturada de sal común. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra por evaporación en vacío. El producto se purifica mediante cromatografía en columna (fase estacionaria: gel de sílice; fase móvil: acetato de etilo/ciclohexano).

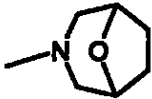
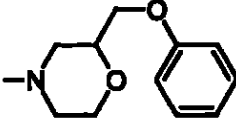
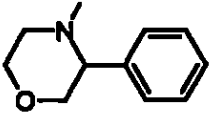
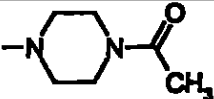
Ejemplos 1-9.

Según la rutina general se prepararon los compuestos de la fórmula (I-1) hasta (I-9) siguientes.

Tabla 1.



Ejemplo Nr. (n)	-NR ¹ R ²	MS: [m/z] M ⁺ H/M ⁺ +Na	Rendimiento [de la teoría]
1		1175/1198	26 %
2		1087/1109	67 %
3		1175/1197	26 %
4		115/1137	40 %
5		1151/1173	59 %

Ejemplo Nr. (n)	-NR ¹ R ²	MS: [m/z] M ⁺ H/M ⁺ +Na	Rendimiento [de la teoría]
6		1171/1188 (M ⁺ +NH ₄)/1193	51 %
7		1131/-	20 %
8		1171(M ⁺)/1272/1294	65 %
9		1201/1223	36 %

Ejemplos biológicos

Ejemplo A

Ensayo con *Heliothis virescens*.

Disolvente: 3 Partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con la cantidad indicada de disolvente y con la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se tratan brotes de soja (*Glycine max*) mediante inmersión en la preparación de producto activo de la concentración deseada y se cubren con orugas de *Heliothis virescens*, mientras que las hojas estén aún húmedas.

Al cabo del tiempo deseado se determina la destrucción en %. En este caso 100 % significa que se destruyeron todas las orugas; 0 % significa que no se destruyó ninguna oruga.

En este ensayo muestran una buena actividad, por ejemplo, los compuestos siguientes de los ejemplos de obtención.

Ejemplo	Concentración de producto activo ppm	Grado de destrucción en % al cabo de 6 días
1	200	100
2	1.000	100
3	1.000	100

Ejemplo B

Ensayo con larvas de Phaeton.

Disolvente: 3 Partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con la cantidad indicada de disolvente y con la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión en la preparación de producto activo de la concentración deseada y se cubren con larvas del escarabajo de la hoja del rábano picante (*Phaeton cochleariae*), en tanto en cuanto las hojas estén aún húmedas.

Al cabo del tiempo deseado se determina la destrucción en %. En este

caso 100 % significa que se destruyeron todas las larvas del escarabajo; 0 % significa que no se destruyó ninguna larva del escarabajo.

En este ensayo muestran una buena actividad, por ejemplo, los compuestos siguientes de los ejemplos de obtención.

Ejemplo	Concentración de producto activo ppm	Grado de destrucción en % al cabo de 6 días
1	200	100
3	200	100

Ejemplo C

Ensayo con Plutella

Disolvente: 3 Partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con la cantidad indicada de disolvente y con la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión en la preparación de producto activo de la concentración deseada y se cubren con orugas de la polilla de la col (*Plutella xylostella*), en tanto en cuanto las hojas estén aún húmedas.

Al cabo del tiempo deseado se determina la destrucción en %. En este caso 100 % significa que se destruyeron todas las orugas; 0 % significa que no se destruyó ninguna oruga.

En este ensayo muestra una buena actividad, por ejemplo, el

compuesto siguiente de los ejemplos de obtención.

Ejemplo	Concentración de producto activo ppm	Grado de destrucción en % al cabo de 6 días
3	1.000	100

Ejemplo D

Ensayo con Plutella/alimento artificial

Disolvente: 1 Parte en peso de acetona

9 Partes en peso de metanol.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con la cantidad indicada de disolvente y con la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Sobre una cantidad normalizada de alimento artificial se pipeta una cantidad dada de la preparación del producto activo de la concentración deseada. Una vez que se ha evaporado el metanol se dispone sobre cada una de las cavidades una tapa para lata de película, cubierta con 100 huevos de Plutella aproximadamente. Las larvas recién eclosionadas migran hacia el alimento artificial tratado.

Al cabo del tiempo deseado se determina la destrucción en %. En este caso 100 % significa que se destruyeron todos los animales; 0 % significa que no se destruyó ningún animal.

En este ensayo muestra una buena actividad, por ejemplo, el compuesto siguiente de los ejemplos de obtención.

Ejemplo	Concentración de producto activo ppm	Grado de destrucción en % al cabo de 6 días
5	1.000	100

Ejemplo E**Ensayo con Plutella/ensayo de sintomatología.****Disolvente:** Acetona.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezclan 10 mg del producto activo con 1 ml de disolvente.

Se administra a las orugas de la polilla de la col (*Plutella xylostella*) 1 μ l de la solución preparada de este modo.

Al cabo del tiempo deseado se determina la destrucción en %. En este caso 100 % significa que se destruyeron todas las orugas; 0 % significa que no se destruyó ninguna oruga.

En este ensayo muestra una buena actividad, por ejemplo, el compuesto siguiente de los ejemplos de obtención.

Ejemplo	Concentración de producto activo en μ g/larva	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
1	10	100

Ejemplo F**Ensayo con Spodoptera frugiperda.****Disolvente:** 31 Partes en peso de acetona.**Emulsionante:** 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo

se mezcla 1 parte en peso del producto activo con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión en la preparación de producto activo de la concentración deseada y se cubren con orugas de la oruga legionaria (*Spodoptera frugiperda*), en tanto en cuanto las hojas estén aún húmedas.

Al cabo del tiempo deseado se determina la destrucción en %. En este caso 100 % significa que se destruyeron todas las orugas; 0 % significa que no se destruyó ninguna oruga.

En este ensayo muestran una buena actividad, por ejemplo, los compuestos siguientes de los ejemplos de obtención.

Ejemplo	Concentración de producto activo ppm	Grado de destrucción en % al cabo de 6 días
1	1.000	100
2	1.000	100
3	1.000	100

Ejemplo G

Ensayo con *Tetranychus* (OP-resistente/tratamiento por inmersión)

Disolvente: 7 Partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo conveniente se mezcla 1 parte en peso del producto activo con la cantidad indicada

de disolvente y la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*), que están fuertemente atacadas por todos los estados del desarrollo del ácaro de la araña común (*Tetranychus urticae*) se sumergen en una preparación del producto activo de la concentración deseada.

Al cabo del tiempo deseado se determina el efecto en %. En este caso significan 100 % que se mataron todos los ácaros de araña; 0 % significa que no se mató ningún ácaro de la araña.

En este ensayo muestran una buena actividad, por ejemplo, los compuestos siguientes de los ejemplos de obtención.

Ejemplo	Concentración de producto activo ppm	Grado de destrucción en % al cabo de 7 días
1	200	100
3	200	99

Ejemplo H

Ensayo con *Meloidogyne*.

Disolvente: 4 Partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con la cantidad indicada de disolvente y con la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se rellenan recipientes con arena, solución de producto activo,

suspensión de larvas de *Meloidogyne incognita* y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y las plantucas se desarrollan. En las raíces se desarrollan las vesículas.

Al cabo del tiempo deseado se determina el efecto nematocida por medio de la formación de vesículas en %. En este caso 100 % significa que no se encontraron vesículas; 0 % significa que el número de vesículas en las plantas tratadas corresponde al de los controles no tratados.

Los productos activos, las cantidades de aplicación y los resultados pueden verse en la tabla siguiente:

Ejemplo	Concentración de producto activo ppm	Grado de destrucción en %
1	20	100
3	20	100

Ejemplo I

Ensayo con cucarachas

Animales de ensayo: Larvas (L4) de *Periplaneta americana*.

Disolvente: Dimetilsulfóxido.

Se disuelven 20 mg del producto activo en 1 ml de dimetilsulfóxido, las concentraciones menores se preparan por diluciones con agua destilada.

Se sumergen 4 animales de ensayo durante 1 minuto en la preparación de producto activo a ser ensayada.

Una vez transferidos a vasitos de plástico y conservación durante 7 días en un recinto climatizado, se determina el grado de mortandad.

En este caso 100 % significa que se destruyeron todas las cucarachas, 0 %

45

significa que no se destruyó ninguna cucaracha.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos siguientes de los ejemplos de obtención un efecto mayor que el del estado de la técnica:

Ejemplo	Concentración de producto activo en ppm	Acción en %/Destrucción
1	100	50

Ejemplo J

Ensayo con pulgas de gato/ingestión oral

Animales de ensayo: Adultos de *Ctenocephalides felis*.

Disolvente: Dimetilsulfóxido (DMSO).

Para la obtención de una formulación conveniente se prepara una solución adecuada de producto activo a partir de 20 mg de producto activo con 1 ml de DMSO. Se agregan 17,5 µl de esta formulación a 3,5 ml de sangre de vaca citrada y se agitan.

Se disponen en una cámara (Ø 2,5 cm) 20 pulgas adultas, en ayunas, (*Ctenocephalides felis*, familia "Georgi") que está cerrada en la parte superior y en la parte inferior con gasa. Sobre la cámara se dispone un cilindro metálico, cuyo lado inferior está cerrado con parafina. El cilindro contiene 3 ml de sangre-formulación del producto activo, que puede ser tomada por las pulgas a través de la membrana de parafina. Mientras que la sangre se calienta a 37°C, se establece una temperatura de 25°C en la zona de la cámara de las pulgas. Los controles se mezclan con el mismo volumen de DMSO sin adición de un compuesto. Las determinaciones se repiten tres veces.

Al cabo de 28 horas se determina la mortalidad en % (=pulgas muertas).

Se consideran activos los compuestos que provocan al menos un 25 % de mortalidad de las pulgas en el transcurso de 28 horas.

Ejemplo	Concentración de producto activo en ppm	Actividad en %
1	100	100
2	100	91
3	100	100
4	100	100
5	100	64
6	100	80

Ejemplo K

Ensayo con moscas

Animales de ensayo: *Musca domestica* adultas, familia Reichswald (OP, SP, carbamato-resistentes)

Disolvente: Dimetilsulfóxido.

Se disuelven 20 mg de producto activo en 1 ml de dimetilsulfóxido, las concentraciones menores se preparan por medio de diluciones con H₂O destilada.

Se pipetan 2 ml de esta preparación de producto activo sobre cápsulas de papel de filtro (Ø 9,5 cm), que se encuentran en cápsulas de Petri de un tamaño correspondiente. Tras el secado de los discos de papel de filtro se transfieren a las cápsulas de Petri 25 animales y se cubren.

Al cabo de 1, 3, 5, 24 y 48 horas se determina la actividad de la preparación del producto activo. En este caso 100 % significa que se destruyeron todas las moscas; 0 % significa que no se destruyó ninguna mosca.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos siguientes de los ejemplos de obtención una actividad mayor que la del estado de la técnica:

Ejemplo	Concentración de producto activo en ppm	Actividad en %/Destrucción
1	100	95
3	100	95
4	100	20
7	100	20

Ejemplo L

Ensayo con garrapatas del ganado bovino

Animales de ensayo: Hembras gesógenas de *Boophilus microplus* (SP-resistentes, familia Parkhurst).

Disolvente: Dimetilsulfóxido.

Se disuelven 20 mg de producto activo en 1 ml de dimetilsulfóxido, las concentraciones menores se preparan por medio de diluciones con el mismo disolvente.

El ensayo se lleva a cabo con determinaciones quintuples. Se inyecta 1 µl de la solución en el abdomen, los animales se transfieren a cápsulas y se guardan en un recinto climatizado. Los controles de la actividad se llevan a cabo 7 días con relación a la puesta de huevos fértiles. Los huevos, cuya fertilidad no puede verse externamente, se conservan en tubitos de vidrio hasta la eclosión de las larvas en el armario climatizado. Un efecto del 100 % significa, que ninguna de las garrapatas puso huevos fértiles.

42

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos siguientes de los ejemplos de obtención un efecto mayor que el del estado de la técnica:

Ejemplo	Concentración de producto activo en µg por animal	Actividad en %/Destrucción
1	20	100
2	20	100
3	20	100
4	20	100
5	20	80
6	20	100

Ejemplo M

Larvas de Blowfly/efecto inhibidor del desarrollo.

Animales de ensayo: Larvas de *Lucilia cuprina*

Disolvente: Dimetilsulfóxido.

Se disuelven 20 mg de producto activo en 1 ml de dimetilsulfóxido, las concentraciones menores se preparan mediante diluciones don agua destilada.

Se disponen aproximadamente 20 larvas de *Lucilia cuprina* en tubitos de ensayo, que contienen aproximadamente 1 cm³ de carne de caballo y 0,5 ml de la preparación de producto activo a ser ensayada. Al cabo de 24 y 48 horas se determina la actividad de la preparación del producto activo. Los tubitos de ensayo se transfieren a vasitos con el fondo cubierto con arena. Al cabo de otros 2 días se retiran los tubitos de ensayo y se cuenta el número de pupas.

El efecto de la preparación del producto activo se evalúa según el número

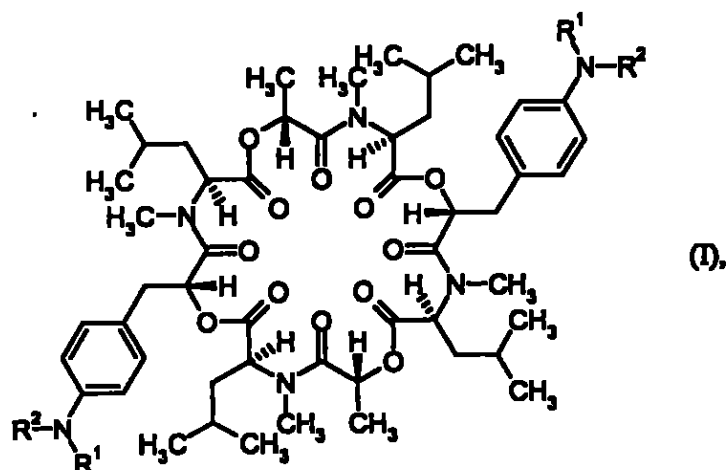
de las moscas que han eclosionado al cabo de 1,5 veces el tiempo de desarrollo de un control no tratado. En este caso 100 % significa que no eclosionó ninguna mosca; 0 % significa que eclosionaron normalmente todas las moscas.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos siguientes según los ejemplos de obtención una actividad mayor que la del estado de la técnica:

Ejemplo	Concentración de producto activo en ppm	Actividad en %/Destrucción (al cabo de 48 horas)
1	10	100
3	10	100
4	100	100
5	100	100
6	100	100

REIVINDICACIONES

1.- Agente para la lucha contra las plagas animales, caracterizado porque tiene un contenido de un compuesto de la fórmula (I)



en la que

R^1 y R^2 significan, respectivamente, alquilo, alquenilo, ω -alcoxialquilo, ω -halógenoalquilo, arilalquilo en caso dado substituido o

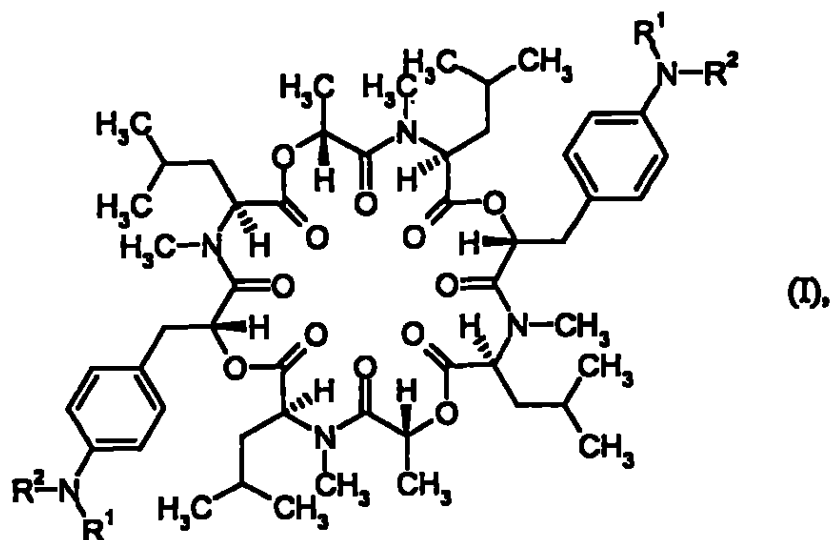
R^1 y R^2 también junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, significan un heterociclo saturado o insaturado, mono a tricíclico, en caso dado puenteado, substituido en caso dado, que puede contener de uno a tres heteroátomos mas de la serie formada por nitrógeno, oxígeno y azufre, estando enlazados estos restos fundamentalmente, de manera respectiva, a través de un átomo de carbono saturado, con el átomo de nitrógeno y estando excluido morfolino (R^1 y $R^2 = -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$).

2.- Empleo del compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1, para la lucha contra las plagas animales.

3.- Empleo del compuesto de la fórmula (I) para la lucha contra los insectos.

R E S U M E N

La presente invención se refiere al empleo de ciclodepsipéptidos con 24 miembros de la fórmula (I)



en la que R^1 y R^2 tienen los significados indicados en la descripción, para la lucha contra las pestes animales en medicina veterinaria, en la higiene, en agricultura, en silvicultura y en la protección de los materiales así como a agentes pesticidas, que contienen estos depsipéptidos así como a los nuevos depsipéptidos de la fórmula (I).

52 0698
6028

CONSULADO DE COLOMBIA

CERTIFICACION

N . 145

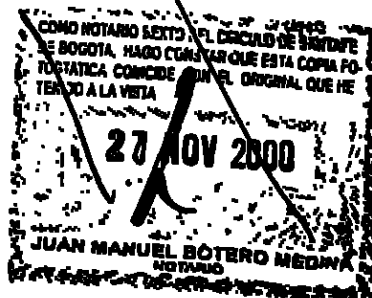
Bonn, 8 de agosto de 1996

El suscrito Segundo Secretario Encargado de las Funciones Consulares de Colombia en Bonn, vistos los documentos presentados por los interesados, CERTIFICA: Que el señor Dirk Heiderhoff quien como Notario en Leverkusen autentico la firma de los signatarios DR. ROLF BRAUN y DR. JOACHIM GREMM del documento precedente, ejercian en la fecha las funciones indicadas y su firma corresponde a la registrada en este Consulado; que la empresa BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT esta constituida de acuerdo con las leyes de la Republica Federal de Alemania y cumple su objeto conforme a las mismas segun el Registro Comercial HRB 1122 del Tribunal de Primera Instancia de Leverkusen; que los señores BRAUN y GREMM; quienes firmaron el documento precedente, son los representantes legales de la empresa arriba mencionada.

El suscrito Segundo Secretario Encargado de las Funciones Consulares no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

Pagado el impuesto de timbre
y derechos consulares.
Valor US\$106,00 = DM\$169,60

JUAN PABLO GONZALEZ
Segundo Secretario
Encargado de las Funciones Consulares



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
1996 AGO 23 A 11:58
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

EXEMPLES
198692
CURA-FINMA ALIANCE S.R.L.
DOCUMENTO DESAMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

10/07/96

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO 3181

CARRERA 4ª N° 72-35

BOGOTÁ, D. C. COLOMBIA

N. C. K

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned./Yo (nosotros), abajo firmado (a)

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

of/domiciliado (a) en **D-51368 Leverkusen, GERMANY.**

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mí (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistír, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiales.

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; and LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious, and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this/Dado y firmado hoy

31st July 1996

In/en **Leverkusen**

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

Signature

Firma

CAVELIER ABOGADOS

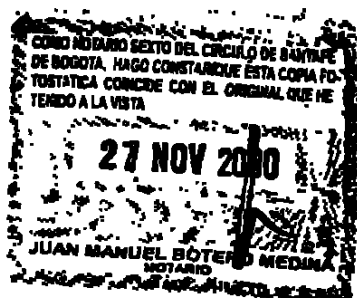
WPMODERE-1 (MINUTA N° 12.1.12.5)

LEGALIZACION

El Señor Cónsul de Colombia debe expedir un certificado consular sobre (1) la existencia legal de la compañía que otorga el poder, (2) que ésta ejerce su objeto social, y (3) que las personas que otorgan el poder están autorizadas para darlo. A este efecto le solicitamos que muestren al Señor Cónsul las pruebas que acreditan esos hechos (1), (2) y (3).

LEGALIZATION

The Colombia Consul must issue a consular certificate, certifying the legal existence of the company which grants the Power-of-Attorney, (2) that it is in actual exercise of its company purposes, and (3) that the persons who grant the Power of Attorney is authorized to do so. To this effect show the Consul the evidence to prove the above facts and (3).



NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL DE COLOMBIA: Según los artículos 65 del C. de P.C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el Señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social y que quien confiere el poder es su representante.

54
URNr 1799/1996

Ich bejaubige die vor mir vollzogenen Unterschriften der Herren

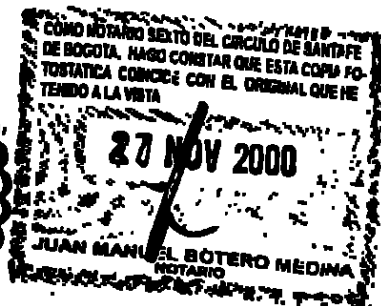
1. Dr. Wolf Braun, geschäftsansässig in D 51368
Leverkusen, Bayerwerk,
2. Dr. Joachim Gremm, geschäftsansässig in D 51368
Leverkusen, Bayerwerk,

- persönlich bekannt -.

Ich bescheinige aufgrund Einsicht vom heutigen Tage in das Handelsregister des Amtsgerichts Leverkusen - HRB 1122 -, daß die genannten Herren berechtigt sind, die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen als Prokuristen gemeinschaftlich zu vertreten.

Leverkusen, den 31. Juli 1996

H. L.
Notar



Die Echtheit der versiegelten Unterschrift des Notars *Dirk Seidenhoff* in Leverkusen sowie die Echtheit des beigedruckten Dienst-siegels - siegels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt, daß der Notar zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

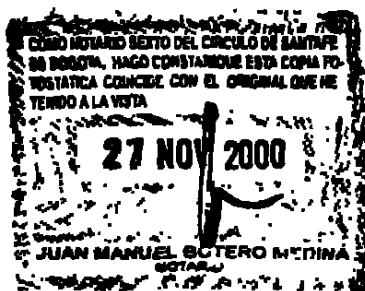
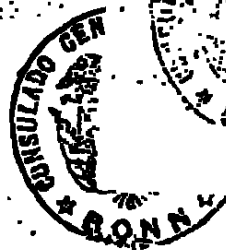
Köln, den 02. Aug. 1996

Der Präsident des Landgerichts

R. Wahnisch

Dr. Wahnisch





TRADUCCION OFICIAL No. 5424

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

(A continuación de la representación y poder conferido a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO tpa, 31929; y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia, el 31 de julio de 1996 por los señores Dr. Rolf Braun y Dr. Joachim Gremm, apoderados de la Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, RFA:)

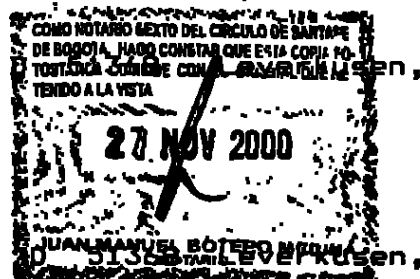
Protocolo notarial 1799/1996

Certifico la autenticidad de las firmas puestas ante mí por los señores

1. Dr. Rolf Braun, domiciliado en
Bayerwerk,

2. Dr. Joachim Gremm, domiciliado en
Bayerwerk,

- a quienes conozco en persona-.



Certifico por haber tenido a la vista el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Leverkusen - HRB 1122 - que los señores mencionados están facultados, en su calidad de apoderados, para representar conjuntamente a la Bayer Aktiengesellschaft, domiciliada en Leverkusen.

Leverkusen, 31 de julio de 1996

Fdo.: firma ilegible

Notario

(Hilo y oblea notarial en relieve:)

Dirke Heiderhoff - Notario de Leverkusen

(dorso:)

Se certifica la autenticidad de la firma antecedente del notario de Leverkusen, Dirke Heiderhoff, y la del sello oficial que la acompaña. Igualmente se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Colonia, 02 de agosto de 1996

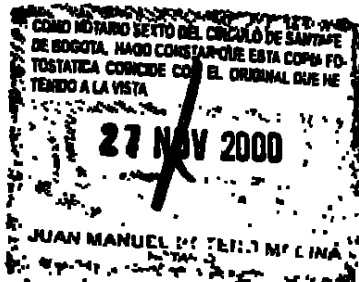
El Presidente del Juzgado Municipal

Fdo.: firma ilegible

(Dr. Wohlmich)

(sello redondo en tinata:)

El Presidente del Juzgado Municipal de Colonia



EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas antecedentes por el Consulado de Colombia en Bonn bajo el No. 145 del 08 de agosto de 1996 y por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No. 198692 del 23 de agosto de 1996.

Pagados Impuesto de timbre y derechos consulares US\$ 106,--

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Santafé de Bogotá, 2 de septiembre de 1996

COMO NOTARIO SEXTO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA DE

[Signature]
C.C. *[Signature]*
COINCIDE CON LA REGISTRADA POR EL (ELLOS)
EN ESTA NOTARIA.

SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

1996 SET 14 12:13

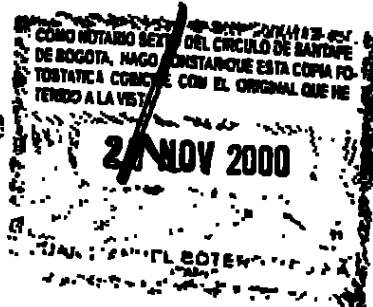
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD



DE LEGALIZACIONES
COINCIDE CON LA REGISTRADA POR EL (ELLOS)
EN ESTA NOTARIA.

2053965
22 AGO 96

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES



58

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 40, No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFAX: (57) (1) 2358850
CABLES CAVELEYES
TELEX: 48479

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE
TELEFONO: (57) (1) 2120100

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

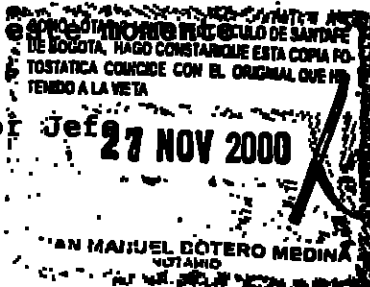
Poderdante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 31-07-96

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder que me ha sido conferido en la persona del doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en

Señor Jefe



GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:

EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

Santafé de Bogotá D. C.

08 SET 1996

Ante MI JUAN MANUEL BOTERO MEDINA

NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA

Compareció(en) persona(s):

[Signature] *[Signature]*

[Signature] *[Signature]*

quien(es) exhibió(en) la(s) c. c.

[Signature]

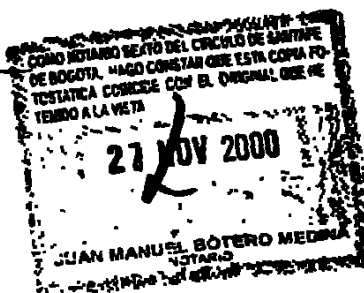
y la(s) libreta(s) milita. (es).

[Signature] *[Signature]*

domiciliado(s) en C. C. y exhibiendo que la(s) firma(s) que aparece(n) en el presente documento es(es) suya(s), y que el contenido es verídico y cierto.

En constancia se hizo esta diligencia.

[Signature]



[Signature]

Folios 59, 60 y 61
fajados

[Signature]



retirado folio 61A
extracto. 2002-08-10
2020-03

Expediente No		No de Folio
200097178		59
Item	No de unidades	
1 CD		
2 DVD		
3 REVISTA		
4 LIBRO		
5 PERIODICO		
6 DISQUETES		
7 SOBRE DE MANILA	X	/
8 SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9 SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10 OTROS:		

Observaciones:

Arte Final



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 62 145.4 /
Anmeldetag: 22. Dezember 1999 /
Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Schädlingsbekämpfungsmittel/Depsipeptide
IPC: A 01 N 37/44

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietiedt

Schädlingsbekämpfungsmittel/Depsipeptide

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten 24-gliedrigen
5 Cyclodepsipeptiden zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen in Landwirtschaft,
Forsten und Materialschutz sowie Schädlingsbekämpfungsmittel, die diese Depsi-
peptide enthalten.

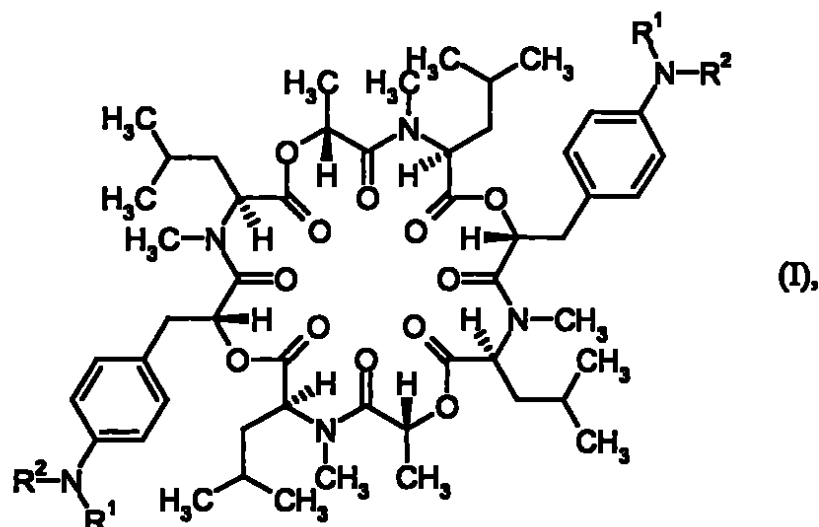
10 Cyclische Depsipeptide sowie ihre Herstellung und Verwendung als Parasitizide
gegen Helminthen, Nematoden und Trematoden in Tieren (Endoparasitizide) sind
bereits Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen.

Beispielsweise ist ein Cyclodepsipeptid mit der Bezeichnung PF 1022 und seine
Wirkung gegen Endoparasiten bekannt (EP-A 382 173 und EP-A 503 538). Weitere
15 cyclische Depsipeptide (Cyclooctadepsipeptide: WO 98/55 469; WO 98/43 965; WO
93/19 053; EP-A 634 408; WO 94/19 334; WO 95/07 272; EP-A 626 375; EP-A 626
376; EP-A 664 297; EP 634 408; EP-A 718 298; WO 97/09 331; Cyclohexadepsi-
peptide: WO 93/25 543; WO 95/27 498; EP-A 658 551; Cyclotetradepsipeptide: EP-
A 664 297; Dioxomorpholine: WO 96/38 165; JP 08 225 552) und offenkettige
20 Depsipeptide (EP-A 657 171; EP-A 657 172; EP-A 657 173; WO 97/07 093) und
ihre endoparasitizide Wirkung sind beschrieben.

Es ist auch bereits bekannt, daß bestimmte 24-gliedrige Cyclodepsipeptide, beispiele-
weise Bassianolid und PF1022A, eine insektizide Aktivität gegen Seidenraupen auf-
weisen (vgl. M. Kanaoka et al., Agric. Biol. Chem. 43 (5), 1979, S. 1079-83; JP 05
25 271 013).

Die insektizide Wirksamkeit dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch, insbeson-
dere bei niedrigen Aufwandsmengen und -konzentrationen nicht in allen Anwen-
30 dungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, gekennzeichnet durch einen Gehalt von mindestens einer Verbindung der Formel (I)



5 in welcher

R^1 und R^2 jeweils für Alkyl, Alkenyl, ω -Alkoxyalkyl, ω -Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl stehen oder

10 R^1 und R^2 auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten mono- bis tricyclischen, gegebenenfalls überbrückten, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus stehen, der ein bis drei weitere Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann, wobei diese Reste grundsätzlich jeweils über ein gesättig-

15 tes Kohlenstoffatom an das Stickstoffatom gebunden sind und Morpholino (R^1 und $R^2 = -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$) ausgenommen ist.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in Abhängigkeit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung auftreten. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen

20 Isomeren als auch die Isomerengemische.

Die erfindungsgemäß verwendbaren 24-gliedrigen Cyclodepsipeptide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

5 R¹ und R² stehen bevorzugt jeweils für C₁₋₆-Alkyl, C₂₋₆-Alkenyl, ω-C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₆-alkyl, ω-Fluor-C₁₋₆-alkyl, ω-Chlor-C₁₋₆-alkyl, ω-Brom-C₁₋₆-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy ein bis dreifach substituiertes Phenyl-C₁₋₆-alkyl.

10 R¹ und R² stehen bevorzugt auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenoxy-methyl oder durch C₁₋₄-Alkylcarbonyl substituierten mono- bis bicyclischen, gegebenenfalls überbrückten, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus, der ein oder zwei weitere Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann, wobei
15 grundsätzlich diese Reste jeweils über ein gesättigtes Kohlenstoffatom an das Stickstoffatom gebunden sind und Morpholino (R¹ und R² = -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-) ausgenommen ist.

20 R¹ und R² stehen besonders bevorzugt jeweils für C₁₋₄-Alkyl, Allyl, 2-Butenyl, ω-C₁₋₂-Alkoxy-C₁₋₄-alkyl, ω-Chlor-C₁₋₄-alkyl, ω-Brom-C₁₋₄-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy ein bis dreifach substituiertes Benzyl.

25 R¹ und R² stehen auch besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für ein oder zweifach durch C₁₋₄-Alkyl, Phenoxy-methyl, Phenyl, Toly, Xyl, Fluorphenyl oder Chlorphenyl substituiertes Morpholino, durch -CH₂-, -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃- 2,6- oder 3,5-überbrücktes Morpholino, für gegebenenfalls ein oder zweifach durch C₁₋₄-Alkyl, Phenoxy-methyl, Phenyl, Toly, Xyl, Fluorphenyl oder Chlorphenyl substituiertes 1-Pyrrolidiny, 1-Piperidiny, 1-Piperazinyl, Hexahydro-1-pyraziny,
30

67
64

4-Tetrahydro-1,4-thiazin-1-yl, Hexahydro-1,5-oxazocin-5-yl, wobei gegebenenfalls Stickstoff durch C1-4-Alkylcarbonyl substituiert sein kann.

- 5 R^1 und R^2 stehen ganz besonders bevorzugt jeweils für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Allyl, 2-Butenyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 3-Methoxy-1-propyl, 4-Methoxy-1-butyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlor-1-propyl, 4-Chlor-1-butyl, 2-Bromethyl, 3-Brom-1-propyl, 4-Brom-1-butyl oder Benzyl.
- 10 R^1 und R^2 stehen ganz besonders bevorzugt auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für 1-Pyrrolidiny, 1-Piperidiny, 3,5-Dimethylmorpholino, 2-Phenoxymethylmorpholino, 3-Phenylmorpholino, 3-Aza-8-oxa-bicyclo[3.2.1]oct-3-yl, 4-Acetyl-1-piperaziny, 4-Tetrahydro-1,4-thiazin-1-yl oder Hexahydro-1,5-oxazocin-5-yl.
- 15 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.
- 20 Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.
- 25 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.
- 30 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

5

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

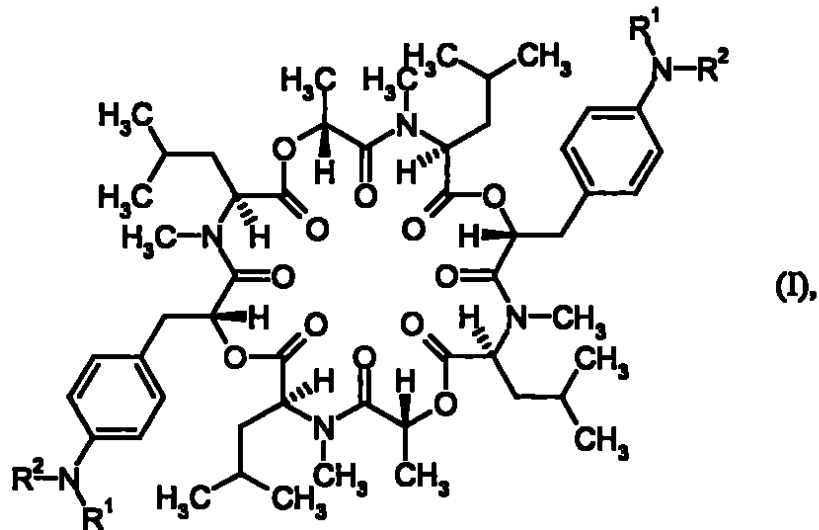
10

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe sind teilweise bekannt. Deren Herstellung ist in der o.a. Literatur beschrieben.

Die neuen Verbindungen der Formel (I) sind ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung.

15

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I)

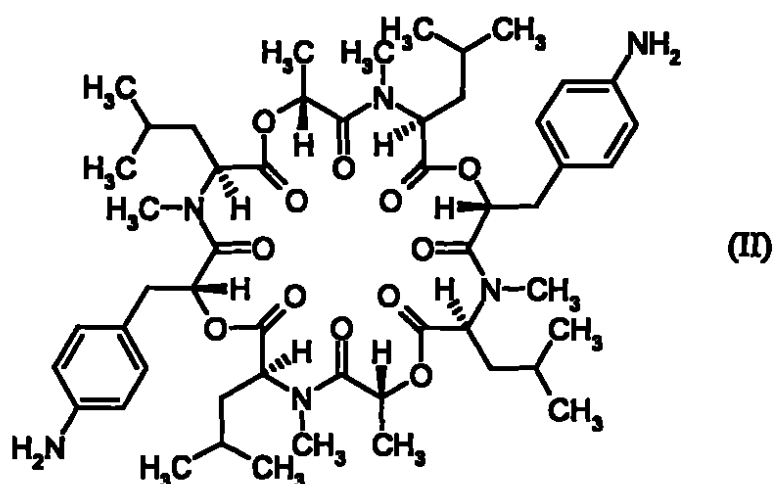


(I),

in welcher

20

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, gefunden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II)



im Falle, dass die Reste R^1 und R^2 nicht verbunden sind, mit Verbindungen der Formel (III-a)

5



in welcher

R^{1-1} die in der Definition der Formel (I) für R^1 und R^2 genannten Bedeutungen hat, und

10

im Falle, dass die Reste R^1 und R^2 , wie in der Definition zur Formel (I) angegeben, verbunden sind, mit Verbindungen der Formel (III-b)

15



in welcher

A für einen gegebenenfalls substituierten α,ω -Alkylenrest, der auch mono- oder bicyclisch überbrückt sein kann und mit Ausnahme der Bindungsatome zu den Resten X, die gesättigte Kohlenstoffatome sind, ein bis drei weitere Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann steht, und

20

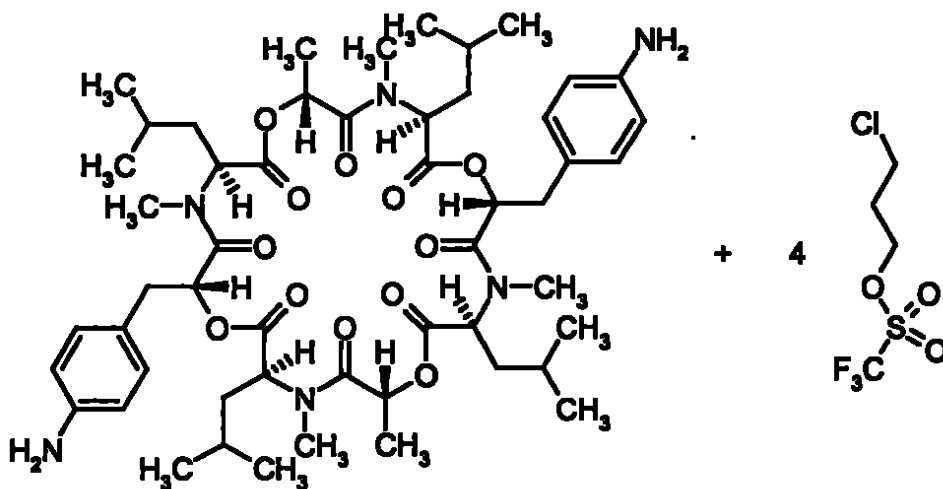
X in den Formeln (III-a) und (III-b) für eine Abgangsgruppe wie beispielsweise Chlor, Brom, Iod, Methylsulfonyloxy, Trifluormethylsulfonyloxy oder Tolylsulfonyloxy steht,

5 in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittel und gegebenenfalls eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt.

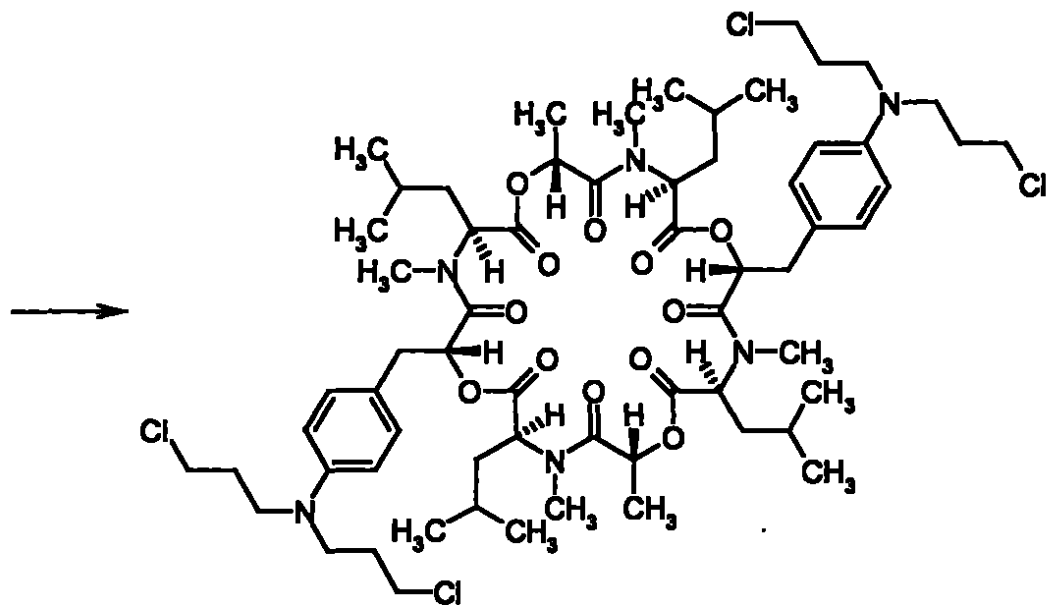
A steht dabei bevorzugt und besonders bevorzugt für die den Bedeutungen von R^1 und R^2 in der Definition von Formel (I) analogen Reste.

10

Verwendet man beispielsweise 3-Chlorpropyltriflat (und Bis-Aminoverbindung der Formel (II)) als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des Verfahrens durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



15



Das zur Durchführung des Verfahrens benötigte Diamin der Formel (II) ist u.a. aus der EP-A 872 481 bekannt und kann wie dort dargestellt hergestellt werden.

5

Die weiterhin benötigten Verbindungen sind durch die Formeln (III-a) und (III-b) allgemein definiert. In diesen Formeln stehen R^1 bzw. A bevorzugt analog zu den bevorzugten Definitionen der Reste R^1 und R^2 in der Definition der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (I).

10

Die Verbindungen der Formeln (III-a) und (III-b) sind kommerziell erhältlich, bekannt oder durch allgemein bekannte Methoden der organischen Chemie herstellbar (s.a. Jerry March, Advanced Organic Chemistry, Wiley Interscience, etc.).

15

Als Säureakzeptor zur Durchführung des Verfahrens kommen übliche anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallacetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumacetat, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogen- oder Kaliumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, *N,N*-Dimethylanilin, *N,N*-Dimethylbenzylamin, Pyridin, *N*-Methylpiperidin, *N*-Methylmorpholin, *N,N*-Dimethylaminopyridin,

20

Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU). Bevorzugt verwendet man Natrium-, Kalium- oder Cäsiumcarbonat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat, Triethylamin, Diisopropylethylamin oder *N*-Methylmorpholin.

5

Das Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Hierfür kommen Wasser, organische Lösungsmittel und beliebige Mischungen davon in Betracht. Beispielhaft seien genannt: aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlor-, Trichlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethyl-, Diisopropyl-, Methyl-*t*-butyl-, Methyl-*t*-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, *n*- oder *i*-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie Formamid, *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid, *N*-Methylformanilid, *N*-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; N-Oxide wie *N*-Methylmorpholin-N-oxid; Ester wie Methyl-, Ethyl- oder Butylacetat; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, *n*- oder *i*-Propanol, *n*-, *iso*-, *sek*- oder *tert*-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Wasser. Bevorzugt sind Propionitril, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dichlormethan.

10

15

20

25

Als Reaktionshilfsmittel kann man Alkalimetall- oder quartäre Ammoniumhalogenide wie beispielsweise Lithium-, Natrium-, oder Tetrabutylammoniumiodid einsetzen.

30

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des Verfahrens innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemein arbeitet man bei Temperaturen

zwischen 20° und 150°C, bevorzugt bei 50° bis 130°C, besonders bevorzugt bei 80° bis 120°C.

Bei der Durchführung des Verfahrens setzt man pro Mol der Verbindung der Formel (I) 4 bis 20 Mol, vorzugsweise 5 bis 10 Mol monofunktionelle Verbindung der Formel (III-a) bzw. die Hälfte bifunktionelle Verbindung der Formel (III-b) ein. Die Menge des eingesetzten Säurebindemittels ist nach oben nicht kritisch. Vorzugsweise setzt man eine zur Menge der Verbindung der Formeln (III) äquivalente Menge ein. Letzteres gilt auch für die Menge eines gegebenenfalls zu verwendenden Reaktionshilfsmittels.

Die Umsetzungen können bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen, bekannten Methoden. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Trennung oder durch Entfernung der flüchtigen Bestandteile, gegebenenfalls im Vakuum, gereinigt (vergl. auch die Herstellungsbeispiele).

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertotoxicität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

- Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
- Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- 5 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..
- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.
- Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.
- 10 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*,
- 15 *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.
- 20
- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias*
- 25 *insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephesia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.
- 30

- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..
- Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.
- Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia practiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..
- Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp..

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch hervorragende Wirkung gegen Lepidopteren wie die Raupen von *Spodoptera frugiperda* und *Heliothis virescens* aus.

- 5 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.
- 10 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.
- 15 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.
- 20
- 25 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
- z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate
- 30

aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfit-ablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

30

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

- 2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
- 10 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,
- Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin,
- 15 Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
- Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
- Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil,
- 20 Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Fumecyclox, Guazatine,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,
- Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat,
- 25 Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,
- Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB),

5 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

10 Validamycin A, Vinclozolin,
Zineb, Ziram.

Bakterizide:

15 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

20 Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, 25 Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlor-mephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, 30

- Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diaclofen, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,
- 5 Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomophthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocyclothrinate, Flucyclohexuron, Flucythrinate, Flu-
- 10 fenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb, Granuloseviren, Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, Kempolyederviren,
- 15 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos, Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron,
- 20 Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M, Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
- 25 Quinalphos, Ribavirin, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-cypermethrin,
- 30 Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb,

- Thiofanox, Thuringiensin, Traloccythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii, YI 5302,
- 5 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos, (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat, (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat, 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)-methyl]-tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-
- 10 imin, 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)-phenyl]-4,5-dihydro-oxazol, 2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion, 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid, 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid,
- 15 3-Methylphenyl-propylcarbamate, 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol, 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)-methoxy]-3(2H)-
- 20 pyridazinon, 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)-methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Benzoeshure-[2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid, Butanshure-2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-
- 25 ester, [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid, Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd, Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate, N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin,
- 30 N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid,

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin,
N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid,
N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid,
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat.

5

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

10

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

15

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

20

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

25

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

30

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

- 5 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucinus, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec.
- 10 Dinoderus minutus

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur

- 15 Termiten wie

Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwinien-sis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

- 20 Borstenschwänze, wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

25

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

30

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holz-

fahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

- 5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

10 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

- 15 Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

20 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

- 25 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser, gegebenenfalls mit einem Emulgator und/oder Netzmittel.

30

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölarartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölarartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölarartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-

chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glykolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

5 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykon-

10 Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

15 Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

20 Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemisches Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

25 Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. der Ausfällung vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf

30 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

10 Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

15 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

20 Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

25 Ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

30

88
85

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Beispiele**Allgemeine Arbeitsvorschrift**

5 0,979 g (1,00 mmol) Bis-Aminoverbindung der Formel (II), 6,18-Di-(4-Aminobenzyl)-3,9,15,21-tetraisobutyl-4,10,12,16,22,24-hexamethyl-1,7,13,19-tetraoxa-4,10,-16,22-tetraaza-cyclotetracosan-2,5,8,11,14,17,20,23-octaon, und 3,8 mmol Bistosylat (entsprechend Formel (III-b); hergestellt aus dem entsprechenden Diol) werden in 10 ml Propionitril im Gegenwart von 0,40 g (3,8 mmol) Natriumcarbonat und 1,40 g (3,8 mmol) Tetra(n-butyl)ammoniumiodid für 5 bis 12 h bei 100°C umgesetzt.

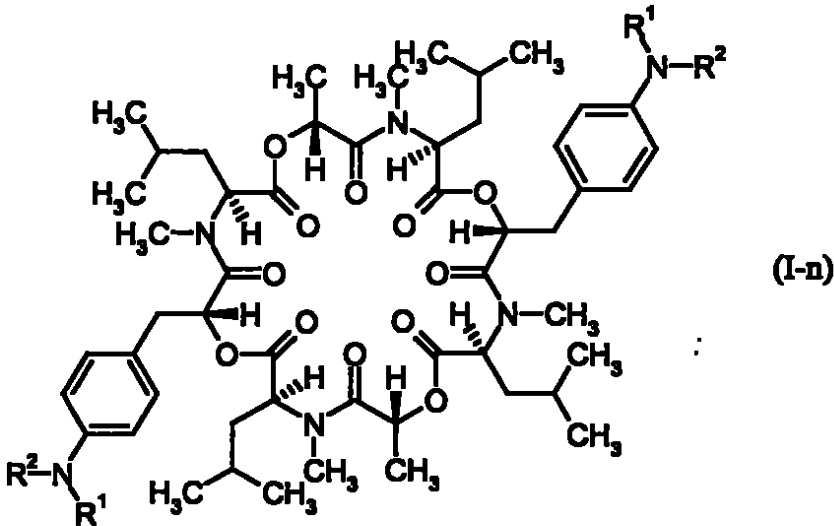
10 Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit Ethylacetat verdünnt und mit halbgesättigter Ammoniumchlorid-Lsg., gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel; mobile Phase: Ethylacetat/Cyclohexan) gereinigt.

Beispiele 1-9

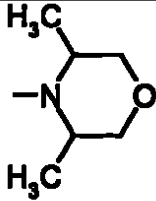
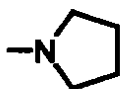
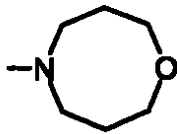
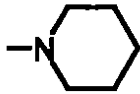
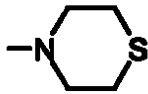
20

Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden die folgenden Verbindungen der Formel (I-1) bis (I-9) hergestellt.

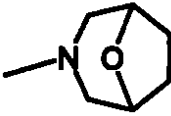
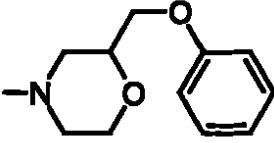
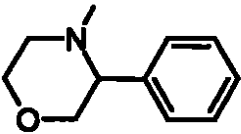
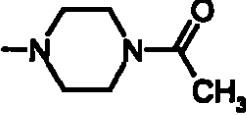
Tabelle 1



5

Beispiel Nr. (n)	-NR ¹ R ²	MS: [m/z] M ⁺ H/M ⁺ +Na	Ausbeute [d.Th.]
1		1175/1198	26 %
2		1087/1109	67 %
3		1175/1197	26 %
4		115/1137	40 %
5		1151/1173	59 %

88

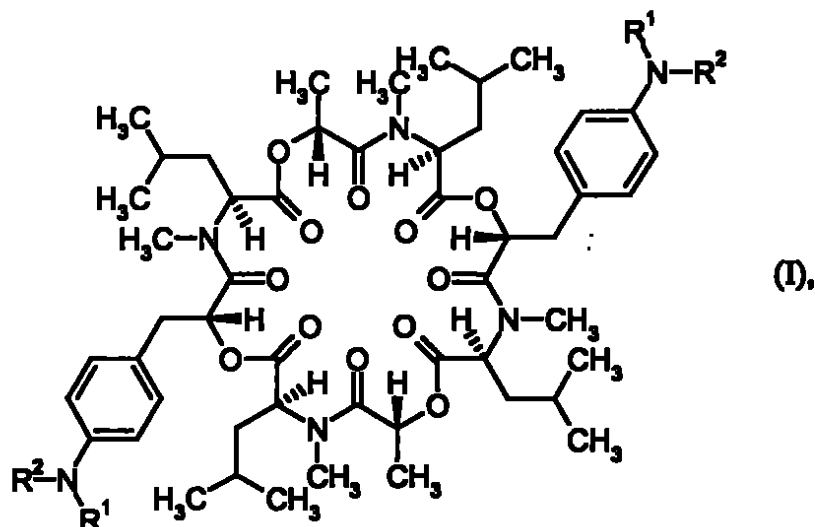
Beispiel Nr. (n)	-NR ¹ R ²	MS: [m/z] M ⁺ H/M ⁺ +Na	Ausbeute [d.Th.]
6		1171/1188 (M ⁺ +NH ₄)/1193	51 %
7		1131/-	20 %
8		1171(M ⁺)/1272/1294	65 %
9		1201/1223	36 %

42
89

Patentansprüche

1. Mittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, gekennzeichnet durch einen Gehalt der Verbindung der Formel (I)

5



in welcher

- 10 R^1 und R^2 jeweils für Alkyl, Alkenyl, ω -Alkoxyalkyl, ω -Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl oder

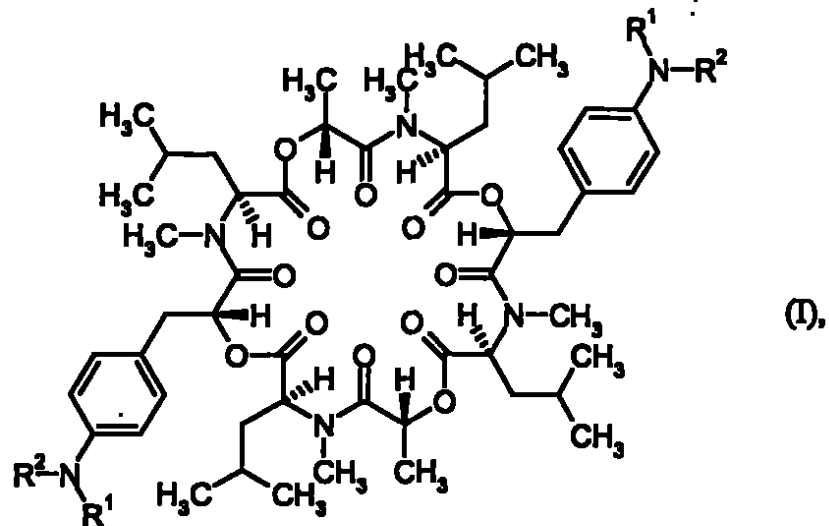
- 15 R^1 und R^2 auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten mono- bis tricyclischen, gegebenenfalls überbrückten, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus stehen, der ein bis drei weitere Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann, wobei diese Reste
- (I). grundsätzlich jeweils über ein gesättigtes Kohlenstoffatom an das Stickstoffatom gebunden sind und Morpholino (R^1 und R^2 =
- 20 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$) ausgenommen ist.

2. Verwendung der Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
3. Verwendung der Verbindung der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten.

Schädlingsbekämpfungsmittel

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 24-gliedrigen Cyclodepsi-peptiden der Formel (I)



in welcher R^1 und R^2 die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben,

zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen in Landwirtschaft, Forsten und Materialschutz sowie Schädlingsbekämpfungsmittel, die dieses Depsipeptid enthalten sowie neue Depsipeptide der Formel (I).

85
92.

TRADUCCION: Se traduce la carátula, la descripción y las reivindicaciones anexas a una copia de la solicitud de patente Alemana No. 199 62 145.4 escrita en Alemán, para el invento denominado: **PESTICIDAS/DEPSIPÉPTIDOS**.

REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

(emblema)

CERTIFICADO DE PRIORIDAD REFERENTE A LA PRESENTACION DE UNA SOLICITUD DE PATENTE

Expediente No.	:	199 62 145.4
Fecha de presentación	:	22 DE DICIEMBRE DE 1999
Nombre del Solicitante	:	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT Leverkusen/Alemania.
Título del Invento	:	PESTICIDAS/DEPSIPÉPTIDOS
Clasificación	:	A01N 37/44

Las piezas anexas son una reproducción fiel y exacta de la documentación original de esta solicitud.

Munich, el día 21 de Septiembre de 2000
OFICINA ALEMANA DE PATENTES Y MARCA
El Presidente
Por Delegación

((firma ilegible))

Niefiedt

Cinta tricolor y Sello de Oblea

96
93

PESTICIDAS/DEPSIPÉPTIDOS.

La presente invención se refiere al empleo de determinados ciclodepsipéptidos con 24 miembros para la lucha contra las plagas animales en medicina veterinaria, en la higiene, en agricultura, en silvicultura y en la protección de los materiales así como a pesticidas que contienen estos depsipéptidos.

Los desipéptidos cíclicos así como su obtención y empleo a modo de parasiticidas contra helmintos, nematodos y trematodos en animales (endoparasiticidas) constituyen ya el objeto de un gran número de publicaciones anteriores.

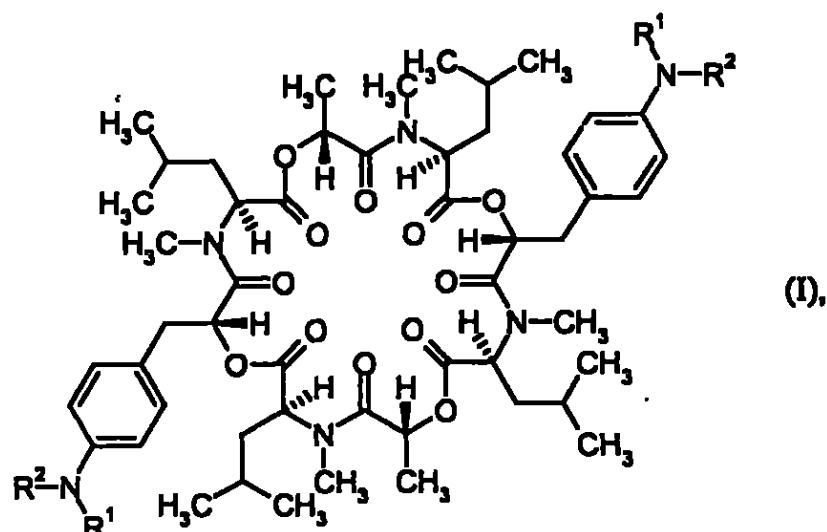
De manera ejemplificativa se conoce un ciclo depsipéptido con la designación PF 1022 y su efecto contra los endoparásitos (EP-A 382 173 y EP-A 503 538). Se han descrito otros depsipéptidos cíclicos y su efecto endoparasiticida (ciclooctadepsipéptidos: WO 98/55 469; WO 98/43 965; WO 93/19 053; EP-A 634 408; WO 94/ 19 334; WO 95/07 272; EP-A 626 375; EP-A 626 376; EP-A 664 297; EP 634 408; EP-A 718 298; WO 97/09 331; ciclohexadepsipéptidos: WO 93/25 543; WO 95/27 498; EP-A 658 551; ciclotetradepsipéptidos EP-A 664 297; dioxomorfolinás: WO 96/38 165; JP 08 222 552) y depsipéptidos de cadena abierta (EP-A 657 171; EP-A 657 172; EP-A 657 173; WO 97/07 093).

También se sabe ya que determinados ciclodepsipéptidos con 24 miembros, por ejemplo Bassianolid y PF1022A, presentan una actividad insecticida contra gusanos de seda (véase M. Kanaoka et al., Agric. Biol. Chem. 43 (5), 1979, páginas 1079-83; JP 05 271 013).

Sin embargo la actividad insecticida de estos compuestos conocidos con anterioridad, especialmente con ocasión de bajas cantidades y concentraciones de aplicación no es completamente satisfactoria desde todos los puntos de vista.

La invención se refiere a un agente para la lucha contra las plagas animales.

caracterizado por un contenido en al menos un compuesto de la fórmula (I),



en la que

R^1 y R^2 significan, respectivamente, alquilo, alquenilo, ω -alcoxialquilo, ω -halógenoalquilo, arilalquilo en caso dado substituido o

R^1 y R^2 también junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, significan un heterociclo saturado o insaturado, mono a tricíclico, en caso dado puentado, substituido en caso dado, que puede contener de uno a tres heteroátomos mas de la serie formada por nitrógeno, oxígeno y azufre, estando enlazados estos restos fundamentalmente, de manera respectiva, a través de un átomo de carbono saturado, con el átomo de nitrógeno y estando excluido morfolino (R^1 y $R^2 = -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$).

Los compuestos de la fórmula general (I) pueden presentarse. en función del tipo de los substituyentes, a modo de mezclas de isómeros geométricos y/o ópticos de diversa composición. La invención se refiere tanto a los isómeros puros como también a las mezclas de los isómeros.

Los ciclodepsipéptidos con 24 miembros, empleables según la invención,

están definidos en general por medio de la fórmula (I).

Preferentemente,

R^1 y R^2 significan, respectivamente, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alqueniilo con 2 a 6 átomos de carbono, ω -alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, ω -flúor-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, ω -cloro-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, ω -bromo-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, fenil-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado de una a tres veces por flúor, por cloro, por metilo, por metoxi.

Preferentemente,

R^1 y R^2 significan también junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo saturado o insaturado monocíclico hasta bicíclico, puenteado en caso dado, substituido en caso dado por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por fenilo o por fenoximetilo substituidos en caso dado o por alquilcarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono, que puede contener uno o dos heteroátomos mas de la serie formada por nitrógeno, oxígeno y azufre, estando enlazados fundamentalmente estos restos respectivamente a través de un átomo de carbono saturado, con el átomo de nitrógeno y estando excluido morfolino (R^1 y $R^2 = -CH_2-CH_2O-CH_2-CH_2-$).

De forma especialmente preferente,

R^1 y R^2 significan respectivamente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alilo, 2-butenilo, ω -alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, ω -cloro-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, ω -bromo-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bencilo substituido en caso dado de una a tres veces por flúor, por cloro, por metilo, por metoxi.

De forma especialmente preferente,

R^1 y R^2 significan, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, morfolino substituido una o dos veces por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por fenoximetilo, por fenilo, por tolilo, por xililo, por flúorfenilo o por clorofenilo, morfolino 2,6- o 3,5-puenteado por $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$ o por $-(CH_2)_3-$, significa 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo, 1-piperazinilo, hexahidro-1-pirazinilo, 4-tetrahidro-1,4-tiazin-1-ilo, hexahidro-1,5-oxazocin-5-ilo substituidos en caso dado una o dos veces por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por fenoximetilo, por fenilo, por tolilo, por xililo, por flúorfenilo o por clorofenilo, pudiendo estar substituido en caso dado el nitrógeno por alquilcarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono.

De forma muy especialmente preferente,

R^1 y R^2 significan respectivamente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, alilo, 2-butenilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 3-metoxi-1-propilo, 4-metoxi-1-butilo, 2-cloroetilo, 3-cloro-1-propilo, 4-cloro-1-butilo, 2-bromometilo, 3-bromo-1-propilo, 4-bromo-1-butilo o bencilo.

De una forma muy especialmente preferente,

R^1 y R^2 significan también, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo, 3,5-dimetilmorfolino, 2-fenoximetilmorfolino, 3-fenilmorfolino, 3-aza-8-oxa-biciclo[3.2.1]-oct-1-ilo, 4-acetil-1-piperazinilo, 4-tetrahidro-1,4-tiazin-1-ilo o hexahidro-1,5-oxazocin-5-ilo.

Las definiciones de los restos o bien las explicaciones indicadas anteriormente de manera general o indicadas en los intervalos preferentes pueden combinarse arbitrariamente entre sí, es decir incluso entre los intervalos correspondientes y los intervalos preferentes. Estas son válidas para los productos finales así como para los productos de partida y para los productos intermedios de

97

manera correspondiente.

Según la invención serán preferentes los compuestos de la fórmula (I), en los que se presente una combinación de los significados indicados anteriormente de manera preferente (preferentemente).

Según la invención serán especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (I), en los que se presente una combinación de los significados indicados anteriormente de manera especialmente preferente.

Según la invención serán muy especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (I) en los que se presente una combinación de los significados indicados anteriormente de manera muy especialmente preferente.

Los restos hidrocarbonados saturados o insaturados tales como alquilo o alquenilo pueden ser, incluso en combinación con heteroátomos, tal como por ejemplo en alcoxi, de cadena lineal o de cadena ramificada en tanto en cuanto esto sea posible.

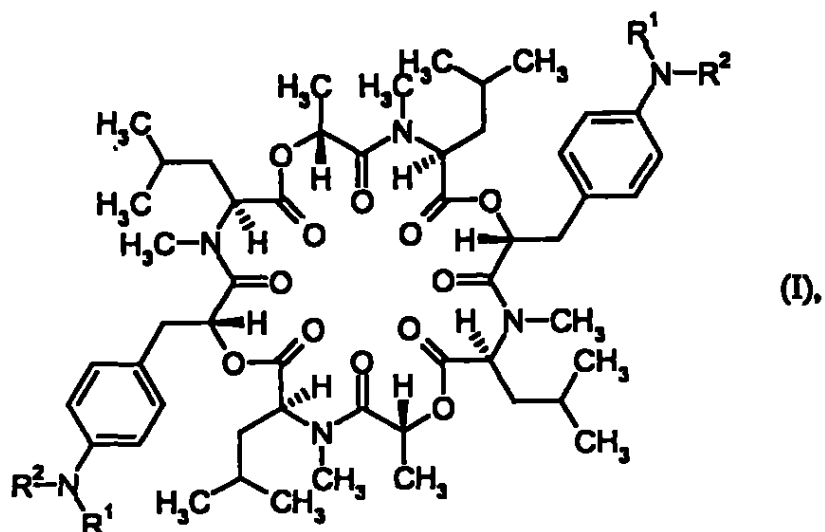
Los restos substituidos en caso dado pueden estar mono o polisubstituidos, pudiendo ser los substituyentes iguales o diferentes en el caso de una polisubstitución.

Los productos activos, empleables según la invención, son parcialmente conocidos. Su obtención se ha descrito en la literatura anteriormente citada.

Los nuevos compuestos de la fórmula (I) constituyen igualmente un objeto de esta solicitud.

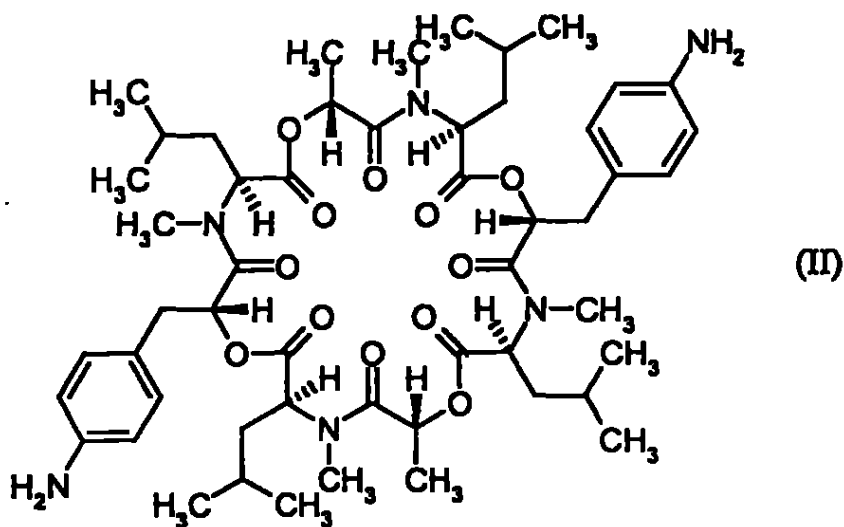
Además se ha encontrado un procedimiento para la obtención de los compuestos de la fórmula (I)

121
98



en la que

R^1 y R^2 tienen los significados anteriormente indicados, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula (II)



en el caso en que los restos R^1 y R^2 no estén enlazados, con compuestos de la fórmula (III-a)



en la que

102
99

R^{1-1} tiene los significados citados en la definición de la fórmula (I) para R^1 y R^2 y en el caso en que los restos R^1 y R^2 estén enlazados, como se ha indicado en la definición de la fórmula (I), se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (III-b)



en la que

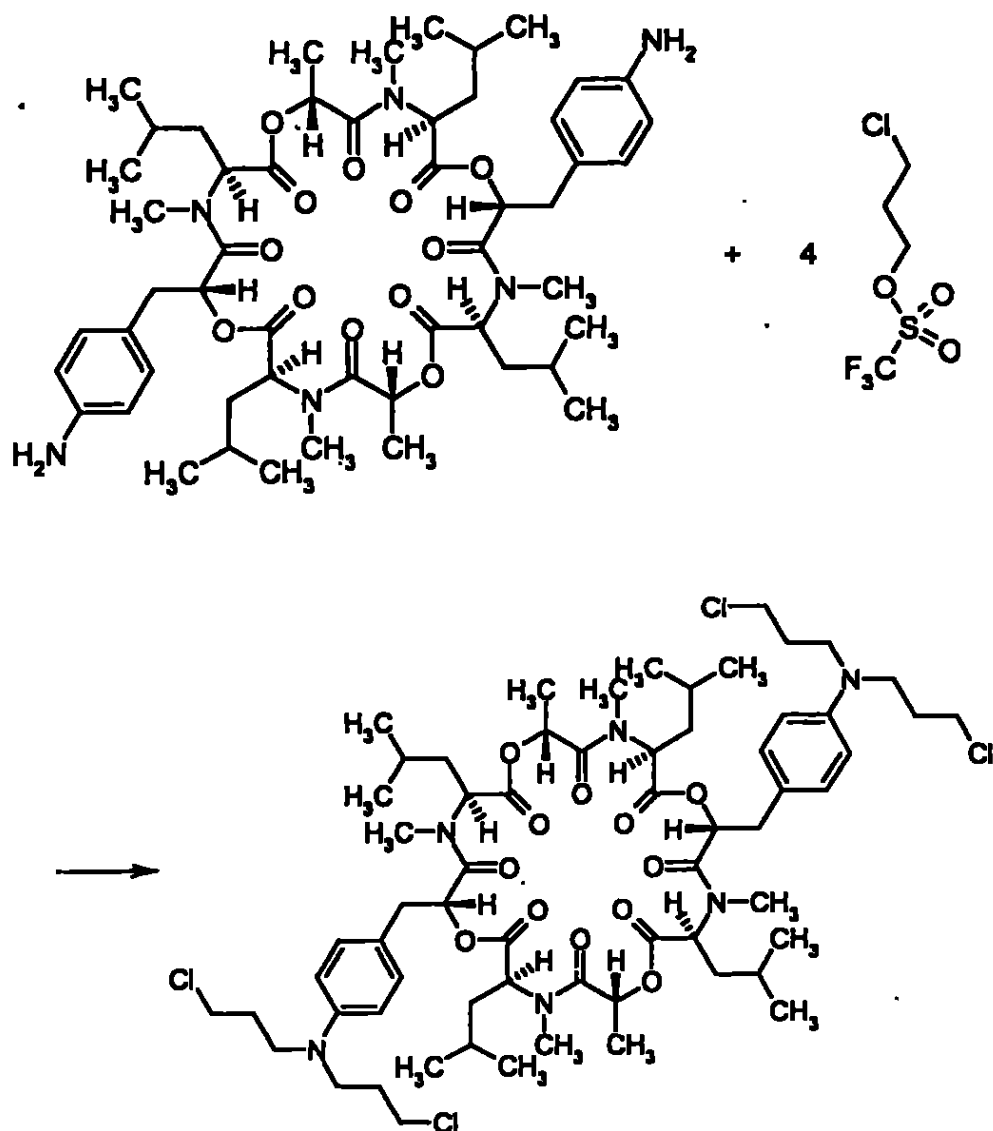
A significa un resto α,ω -alquilo en caso dado substituido, que también puede estar puentado de manera monocíclica o bicíclica y, con excepción de los átomos enlazantes con el resto X, que son átomos de carbono saturados, puede significar de uno a tres heteroátomos mas de la serie formada por nitrógeno oxígeno y azufre, y

X en las fórmulas (III-a) y (III-b) significa un grupo disociable tal como por ejemplo cloro, bromo, yodo, metilsulfonilo, trifluormetilsulfonilo o toilsulfonilo,

en presencia de un agente aceptor de ácido y, en caso dado, de un diluyente y, en caso dado, de un agente auxiliar de la reacción.

En este caso A significa de manera preferente y de manera especialmente preferente restos análogos a los significados de R^1 y R^2 en la definición de la fórmula (I).

Si se emplean, por ejemplo, 3-cloropropiltriflato (y bis-aminocompuesto de la fórmula (II)) como productos de partida podrá representarse el desarrollo de la reacción del procedimiento por medio del esquema de fórmulas siguiente:



La diamina de la fórmula (II), necesaria para la realización del procedimiento, es conocida, entre otras publicaciones, por la EP-A 872 481 puede prepararse como allí se ha descrito.

Los otros compuestos necesarios están definidos en general por medio de las fórmulas (IIIa) y (IIIb). En estas fórmulas R^1 o bien A tienen preferentemente, de manera análoga a lo que ocurre con las definiciones de los restos R^1 y R^2 , los significados dados en la definición de los compuestos de la fórmula (I), empleables

según la invención.

Los compuestos de las fórmulas (III-a) y (III-b) pueden obtenerse comercialmente o pueden prepararse por medios conocidos en general de la química orgánica (véase también Jerry March, Advanced Organic Chemistry, Wiley Interscience, etc).

Como aceptores de ácido para la realización del procedimiento entran en consideración las bases inorgánicas u orgánicas usuales. A éstas pertenecen, preferentemente, acetatos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos, tales como por ejemplo acetato de sodio, de potasio, de calcio o de amonio, bicarbonato de sodio o de potasio, así como aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU). Preferentemente se emplearán carbonato de sodio, de potasio o de cesio, bicarbonato de sodio o de potasio, trietilamina, diisopropiletilamina o N-metilmorfolina.

El procedimiento se lleva a cabo preferentemente en presencia de un diluyente. A éstos pertenecen agua, disolventes orgánicos o mezclas arbitrarias de los mismos. De manera ejemplificativa pueden citarse: hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como por ejemplo éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano, dicloro-, tricloroetano o tetracloroetileno; éteres, tales como dietil-, diisopropil-, metil-t-butil-, metil-t-amiléter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, dietilenglicoldimetiléter o anisol; cetonas, tales como acetona, butanona, metil-isobutilcetona o ciclohexanona;

nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo; amidas, tales como formamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetil-acetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o hexametilfósforotriamida; N-óxidos tal como N-óxido de N-metilmorfolina; ésteres, tales como acetato de metilo, de etilo o de butilo; sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido; sulfonas, tal como sulfolano; alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter; agua. Son preferentes propionitrilo, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, diclorometano.

Como agentes auxiliares de la reacción pueden emplearse halogenuros de metales alcalinos o de amonio cuaternario, tales como, por ejemplo, yoduro de litio, de sodio o de tetrabutilamonio.

La temperatura de la reacción en la realización del procedimiento puede variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 20° y 150°C, preferentemente a 50° hasta 130°C, de forma especialmente preferente a 80° hasta 120°C.

En la realización del procedimiento se emplean, por mol del compuesto de la fórmula (I), de 4 hasta 20 moles, preferentemente de 5 hasta 10 moles de compuesto monofuncional de la fórmula (III-a) o bien la mitad del compuesto bifuncional de la fórmula (III-b). La cantidad del agente aceptor de ácido empleada no es crítica hacia arriba. Preferentemente se utiliza una cantidad equivalente a la cantidad del compuesto de la fórmula (III). Esto último es válido también para la cantidad de un agente auxiliar de la reacción a ser empleado en caso dado.

Las reacciones pueden llevarse a cabo a presión normal o bajo presión mas elevada. Preferentemente se trabajará a presión normal. La conducción de la reacción, la elaboración y el aislamiento de los productos de la reacción se lleva a

cabo según métodos conocidos en general. Los productos finales se purifican preferentemente mediante cristalización, separación por cromatografía o mediante eliminación de los componentes volátiles, en caso dado en vacío (véanse también los ejemplos de obtención).

Los productos activos según la invención son adecuados, con una buena compatibilidad para las plantas y una toxicidad conveniente para los mamíferos, para la lucha contra las plagas animales, preferentemente contra insectos, arácnidos y nematodos, que se presentan en agricultura, en silvicultura, para la protección de productos almacenados y de materiales así como en el campo de la higiene. Son activos frente a especies normalmente sensibles y resistentes así como contra todos o algunos de los estadios del desarrollo. A las plagas anteriormente citadas pertenecen:

Del orden de los isópodos por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Del orden de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*.

Del orden de los tisánuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.

Del orden de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.

Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes* spp..

Del orden de los anópluros, por ejemplo, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp..

Del orden de los malófagos, por ejemplo, *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp..

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..

Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp..

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticula*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Del orden de los sifonópteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Del orden de los arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Lactrodectus mactans*.

Del orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptiruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp.,

Psoroptes spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

A los nematodos parasitantes de las plantas pertenecen, por ejemplo, *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp..

Los productos activos de la fórmula (I), empleables según la invención, se caracterizan especialmente por un excelente efecto contra lepidópteros tales como orugas de *Spodoptera frugiperda* y *Heliothis virescens*.

Los productos activos según la invención pueden transformarse en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos atomizables, suspensiones, polvos, agentes de espolvoreado, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados en suspensión-emulsión, materiales naturales y sintéticos impregnados con el producto activo, así como microencapsulados en materiales polímeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo mediante mezclado de los compuestos activos con extendedores, es decir, con disolventes líquidos y/o excipientes sólidos, en caso dado con empleo de agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o medios generadores de espuma.

Cuando se emplea agua como extendedor, se pueden utilizar disolventes orgánicos, por ejemplo, como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración preferentemente: los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo las fracciones de petróleo, los alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y

ésteres, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, o los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido así como el agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración:

por ejemplo sales de amonio y los minerales naturales molturados, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatoméas y los minerales sintéticos molturados, tal como ácido silícico altamente dispersado, el óxido de aluminio y silicatos, como excipientes sólidos para granulados entran en consideración: por ejemplo los minerales naturales quebrados y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita, así como los granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas y granulados de material orgánico, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o espumantes entran en consideración: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres polioxietilenados de los ácidos grasos, los éteres polioxietilenados de los alcoholes grasos, por ejemplo, el alquilarilpoliglicoléter, los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos, los arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como dispersantes entran en consideración: por ejemplo, las lejías sulfíticas de lignina y la metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulables o en forma de latex, tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, así como fosfolípidos naturales tales como cefalina y lecitina, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul Prusia y colorantes orgánicos, tales

como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálicos así como nutrientes en trazas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen, en general, entre 0,1 y 95 % en peso, preferentemente entre 0,5 y 90 % de producto activo.

Los productos activos según la invención pueden presentarse en sus formulaciones usuales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en mezcla con otros productos activos, tales como insecticidas, cebos, esterilizantes, acaricidas, nematocidas, fungicidas, productos reguladores del crecimiento o herbicidas. A los insecticidas pertenecen por ejemplo ésteres del ácido fosfórico, carbamatos, ésteres del ácido carbónico, hidrocarburos clorados, fenilureas, productos preparados por medio de micro-organismos y similares.

Son componentes de la mezcla especialmente convenientes, por ejemplo, los siguientes:

Fungicidas:

2-Aminobutano; 2-anilino-4-metil-6-ciclopropilpirimidina; 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluormetoxi-4'-trifluor-metil-1,3-tiazol-5-carboxanilida; 2,6-dicloro-N-(4-trifluor-metilbencil)benzamida; (E)-2-metoxiimino-N-metil-2-(2-fenoxifenil)-acetamida; 8-hidroxiquinolinsulfato; metil-(E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)-pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilato; metil-(E)-metoxiimino [alfa-(o-toliloxi)-o-tolil]acetato; 2-fenilfenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, polisulfuro de calcio, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofuanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodin, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorf, Fentinacetate, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxil, Furmecyclox, Guazatine, Hexachlorobenceno, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, composiciones de cobre, tales como; hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina de cobre y mezcla de Bordeaux, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Dimetilditiocarbamato de níquel, Nitrothal-isopropilo, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Perfurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrefenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Azufre y composiciones de azufre, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-metilo, Thiram, Tolclophos-metilo, Tolyfluanid, Triadimefon,

Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram.

Bactericidas:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, dimetilditiocarbamato de níquel, Kasugamycin, Othilidon, ácido furanocarboxílico, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

Insecticidas/Acaricidas/Nematicidas:

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, bacillus subtilis, bacillus thuringiensis, Baculovirus, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxin, Butylpiridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-metilo, Diaclofen, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodio, Dofenapyn,

Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopffthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Ethofenprox, Etoxazole, Etrimphos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxido, Fenitrothion, Fenothiocab, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocylthrinat, Flucycloxiuron, Flucylthrinat, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinat, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb, Granulosevirus, Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexylthiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Isazophos, Isofenphos, Isoxathion, Ivemectin, Poliedrovirus nucleares, Lamda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenizide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos, Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron, Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyrachlofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos, Ribavirin, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinat, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos. Theta-cypermethrin,

Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hidrógeno oxalato, Thiodicarb, Thiofanox,
 Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos,
 Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
 Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii,
 YI 5302,
 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos,
 (1R-cis)-[5-(fenilmetil)-3-furanil]-metil-3-[(dihidro-2-oxo-3(2H)-furaniliden)-metil]-
 2,2-dimetilciclopropanocarboxilato
 (3-fenoxifenil)-metil-2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato
 1-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]tetrahidro-3,5-dimetil-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imina
 2-(2-cloro-6-fluorfenil)-4-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-4,5-dihidro-oxazol
 2-(acetiloxi)-3-dodecil-1,4-naftalindiona
 2-cloro-N-[[[4-(1-feniletoxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida
 2-cloro-N-[[[4-(2,2-dicloro-1,1-difluoretoksi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida
 3-metilfenil-propilcarbamato
 4-[4-(4-etoxifenil)-4-metilpentil]-1-fluor-2-fenoxi-benceno
 4-cloro-2-(1,1-dimetiletil)-5-[[2-(2,6-dimetil-4-fenoxifenoxi)etil]tio]-3(2H)-
 piridazinona
 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinona
 4-cloro-5-[(6-cloro-3-piridinil)metoxi]-2-(3,4-diclorofenil)-3(2H)-piridazinona
 Bacillus thuringiensis cepa EG-2348
 [2-benzoil-1-(1,1-dimetil)-hidrazida del ácido benzoico
 butanoato de 2,2-dimetil-3-(2,4-diclorofenil)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ilo
 [3-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2-tiazolidiniliden]-cianamida
 dihidro-2-(nitrometilen)-2H-1,3-tiazina-3(4H)-carboxaldehido
 etil-[2-[[1,6-dihidro-6-oxo-1-(fenilmetil)-4-piridazinil]oxi]etil]-carbamato

N-(3,4,4-trifluor-1-oxo-3-butenil)-glicina

N-(4-clorofenil)-3-[4-(difluórmoxi)fenil]-4,5-dihidro-4-fenil-1H-pirazol-1-carboxamida

N-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-N'-metil-N"-nitro-guanida

N-metil-N'-(1-metil-2-propenil)-1,2-hidrazindicarbotioamida

N-metil-N'-2-propenil-1,2-hidrazindicarbotioamida

O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilfosforoamidotioato.

También es posible una mezcla con otros productos activos, tales como herbicidas o con abonos y reguladores del crecimiento.

Los productos activos según la invención pueden presentarse además en sus formulaciones usuales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con sinérgicos. Los sinérgicos son compuestos mediante los cuales se aumenta el efecto de los productos activos sin que el sinérgico agregado tenga que ser activo en sí mismo.

El contenido en producto activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones usuales en el comercio puede variar dentro de amplios límites. La concentración en producto activo de las formas de aplicación puede encontrarse de 0,0000001 hasta 95 % en peso de producto activo, preferentemente entre 0,0001 y 1 % en peso.

La aplicación se lleva a cabo en una forma adaptada a las formas de aplicación.

Cuando se emplean contra las plagas de la higiene y de los productos almacenados, los productos activos se caracterizan por el efecto residual sobresaliente sobre la madera y la arcilla así como por una buena estabilidad a los álcalis sobre soportes encalados.

Además se ha encontrado que los compuestos de la fórmula (T) según la invención presentan una elevada actividad insecticida contra insectos, que destruyen los materiales industriales.

De manera ejemplificativa y preferente - sin embargo sin carácter limitativo - pueden citarse los insectos siguientes:

Escarabajos, tales como

Hylotrupes bajulus, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Emobius mollis*, *Priobium carpine*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*; *Xyleborus spec.*, *Tryptodendron spec.*, *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.*, *Dinoderus minutus*.

Himenópteros, tales como

Sirex juvencus, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

Termitas, tales como

Kaloterms flavicollis, *Cryptoterms brevis*, *Heteroterms indicola*, *Reticuliterms flavipes*, *Reticuliterms santonensis*, *Reticuliterms lucifugus*, *Mastoterms darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterms formosanus*.

Tisanuros, tal como *Lepisma saccharina*.

Por materiales industriales se entenderán en el contexto presente materiales no-vivos, tales como, preferentemente, materiales sintéticos, pegamentos, colas, papel y cartón, cuero, madera y productos de elaboración de la madera y pinturas.

De una manera muy especial, los materiales a ser protegidos contra el ataque de los insectos están constituidos por madera y productos de elaboración de la madera.

Por madera y productos de elaboración de la madera, que pueden ser protegidos por medio de los agentes según la invención o de las mezclas que los contengan, deberá entenderse, por ejemplo: madera para la construcción, vigas de madera, traviesas para ferrocarril, piezas para puentes, costillas para barcas, vehículos de madera, cajas, paletas, contenedores, postes telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, contrachapado de madera, placas de contrachapado, trabajos de carpintería o productos de madera, que encuentran aplicación, de una manera muy general, en el hogar o en la industria de la construcción.

Los productos activos pueden emplearse como tales, en forma de concentrados o de formulaciones usuales en general tales como polvos, granulados, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

Las citadas formulaciones puede prepararse en forma en si conocida, por ejemplo por mezclado de los productos activos con al menos un disolvente o bien diluyente, emulsionante, dispersantes y/o aglutinante o agente de fijación, repelente del agua, en caso dado secantes y estabilizantes contra los UV y, en caso dado, colorantes y pigmentos así como otros agentes auxiliares de elaboración.

Los agentes o concentrados insecticidas a ser empleados para la protección de la madera y de los materiales de madera, contienen el producto activo según la invención en una concentración de 0,0001 hasta 95 % en peso, especialmente de 0,001 hasta 60 % en peso.

Las cantidades de los agentes o bien de los concentrados empleados dependen del tipo y del origen de los insectos y del medio. Las cantidades de aplicación óptimas pueden determinarse respectivamente por medio de series de ensayos previamente a la aplicación. En general sin embargo es suficiente con emplear de 0,0001 hasta 20 % en peso, preferentemente de 0,001 hasta 10 % en peso del producto activo, referido al material a ser protegido.

770
H.9

Como disolvente y/o diluyente sirve un disolvente o una mezcla de disolventes órgano-químicos y/o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos, oleaginosos o tipo oleaginoso, difícilmente volátiles y/o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos polares y/o agua y, en caso dado un emulsionante y/o humectante.

Como disolventes órgano-químicos se emplearán, preferentemente, disolventes oleaginosos o de tipo oleaginoso, con un índice de evaporación situado por encima de 35 y un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente situado por encima de 45°C. A modo de tales disolventes difícilmente volátiles, insolubles en agua, oleaginosos o de tipo oleaginoso, se emplearán aceites minerales correspondientes o sus fracciones aromáticas o mezclas de disolventes que contengan aceites minerales, preferentemente bencina para ensayos, petróleo y/o alquilbenceno.

Ventajosamente se emplearán aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170 hasta 220°C, bencina para ensayos con un intervalo de ebullición de 170 hasta 220°C, aceite para husillos con un intervalo de ebullición de 250 hasta 350°C, petróleo o bien hidrocarburos aromáticos con un intervalo de ebullición de 160 hasta 280°C, aceite de terpentina y similares.

En una forma de realización preferente se emplearán hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180 hasta 210°C o mezcla de elevado punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición de 180 hasta 220°C y/o aceite para husillos y/o monocloronaftalina, preferentemente α -monocloronaftalina.

Los disolventes orgánicos, difícilmente volátiles, oleaginosos o de tipo oleaginoso, con un índice de evaporación situado por encima de 35 y con un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, pueden substituirse parcialmente por disolventes órgano-químicos ligeros o de volatilidad

media, con la condición de que la mezcla de disolventes presente un índice de evaporación situado por encima de 35 y un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, y que la mezcla insecticida-fungicida sea soluble o emulsionable en esta mezcla de disolventes.

Según una forma de realización preferente se substituirá una parte del disolvente o de la mezcla de disolventes órgano-químicos o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos alifáticos, polares. Preferentemente se emplearán disolventes órgano-químicos alifáticos que contengan grupos hidroxilo y/o éster y/o éter, tales como, por ejemplo, glicoléter, ésteres o similares.

Como aglutinantes órgano-químicos se emplearán en el ámbito de la presente invención las resinas sintéticas y/o los aceites secantes de fraguado, en si conocidos, diluibles con agua y/o solubles o dispersables o bien emulsionables en los disolventes órgano-químicos empleados, especialmente aglutinantes constituidos por o que contengan resina acrílica, una resina vinílica, por ejemplo acetato de polivinilo, resina de poliéster, resina de policondensación o de poliadición, resina de poliuretano, resina alquídica o bien resina alquídica modificada, resina fenólica, resina hidrocarbonada tal como resina de indeno-cumarona, resina de silicona, aceites secantes vegetales y/o secantes y/o aglutinantes secantes físicos a base de una resina natural y/o sintética.

La resina sintética, empleada como aglutinante puede utilizarse en forma de una emulsión, dispersión o solución. Como aglutinantes pueden emplearse también betún o sustancias bituminosas hasta un 10 % en peso. De manera complementaria pueden emplearse colorantes, pigmentos agentes repelentes del agua, correctores del olor e inhibidores o agentes protectores contra la corrosión en si conocidos, y similares.

Es preferente emplear en el medio o en el concentrado, según la invención, como aglutinante órgano-químico al menos una resina alquídica o bien una resina alquídica modificada y/o un aceite vegetal secante. Preferentemente se emplearán según la invención resinas alquídicas con un contenido en aceite mayor que el 45 % en peso, preferentemente del 50 hasta el 68 % en peso.

El aglutinante citado puede substituirse parcial o totalmente por un agente(mezcla) de fijación o por una plastificante(mezcla). Estos aditivos deben evitar una volatilización de los productos activos así como una cristalización o bien una precipitación. Preferentemente substituyen a un 0,01 hasta un 30 % del aglutinante (referido al 100 % del aglutinante empleado).

Los plastificantes son de la clase química de los ésteres del ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, de dioctilo o de bencilbutilo, ésteres del ácido fosfórico, tal como el fosfato de tributilo, ésteres del ácido adípico, tal como el adipato de di-(2-etilhexilo), estearatos tales como estearato de butilo o estearato de amilo, oleatos tal como oleato de butilo, éteres de glicerina o glicoléteres de elevado peso molecular, ésteres de glicerina así como ésteres del ácido p-toluenosulfónico.

Los agentes de fijación están basados químicamente en polivinilalquiléteres tal como el polivinilmetiléter o en cetonas tales como benzofenona, etilenbenzofenona.

Como disolvente o bien diluyente entra en consideración especialmente el agua, en caso dado en mezcla con uno o varios de los disolventes o bien diluyentes, emulsionante y dispersantes órgano-químicos anteriormente citados.

Se consigue una protección especialmente efectiva de la madera mediante los procedimientos de impregnación a escala industrial, por ejemplo procedimientos al vacío, al vacío doble o a presión.

Los agentes listos para su aplicación pueden contener en caso dado otros insecticidas y, en caso dado uno o mas fungicidas adicionales.

Como componentes adicionales de la mezcla entran en consideración preferentemente los insecticidas y fungicidas citados en la WO 94/29 268. Los compuestos citados en este documento constituyen, expresamente, parte integrante de la presente solicitud.

Como componentes de mezcla muy especialmente preferentes entran en consideración insecticidas, tales como Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron y Triflumuron, así como fungicidas tales como Epoxiconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-yodo-2-propinil-butylcarbamat, N-octil-isotiazolin-3-ona y 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona.

La obtención y el empleo de los productos activos según la invención se desprenden de los ejemplos siguientes.

Ejemplos.

Rutina general de trabajo.

Se hacen reaccionar 0,979 g (1,00 mmoles) de bis-aminocompuesto de la fórmula (II), 6,18-di-(4-aminobencil)-3,9,15,21-tetraisobutil-4,10,12,16,22,24-hexametil-1,7,13,19-tetraoxa-4,10,16,22-tetraaza-ciclotetracosan-2,5,8,11,14,17,20,23-octaona, y 3,8 mmoles de bistosilato (correspondiente a la fórmula (III-b); preparado a partir del diol correspondiente), en 10 ml de propionitrilo, en presencia de 0,40 g (3,8 mmoles) de carbonato de sodio y 1,40 g (3,8 mmoles) de yoduro de tetra(n-butil)amonio durante 5 hasta 12 horas a 100°C.

Para la elaboración se diluye la solución de la reacción co acetato de etilo y se

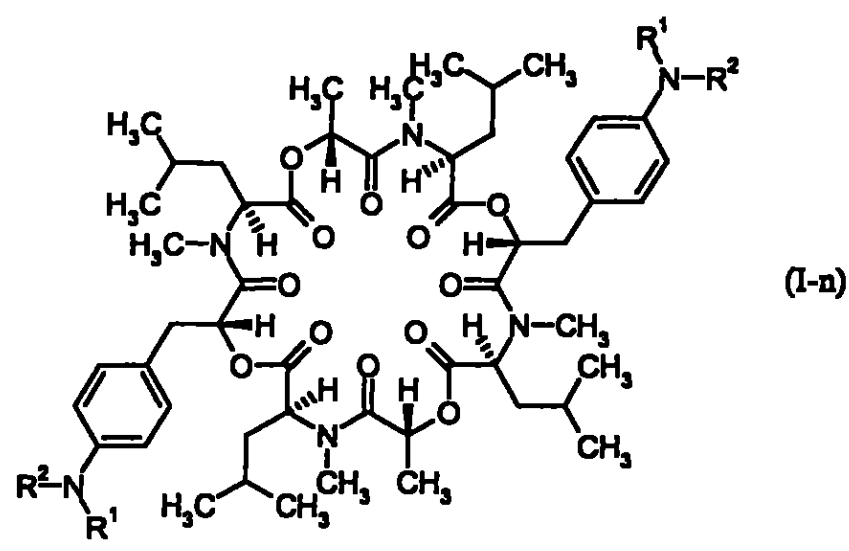
lava con solución semisaturada de cloruro de amonio, con solución saturada de bicarbonato de sodio y con solución saturada de sal común. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra por evaporación en vacío. El producto se purifica mediante cromatografía en columna (fase estacionaria: gel de sílice; fase móvil: acetato de etilo/ciclohexano).

Ejemplos 1-9.

Según la rutina general se prepararon los compuestos de la fórmula (I-1) hasta (I-9) siguientes.

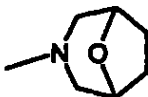
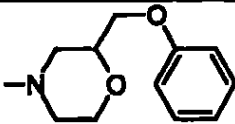
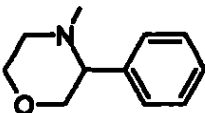
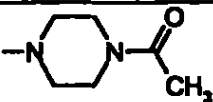
124
121

Tabla 1.



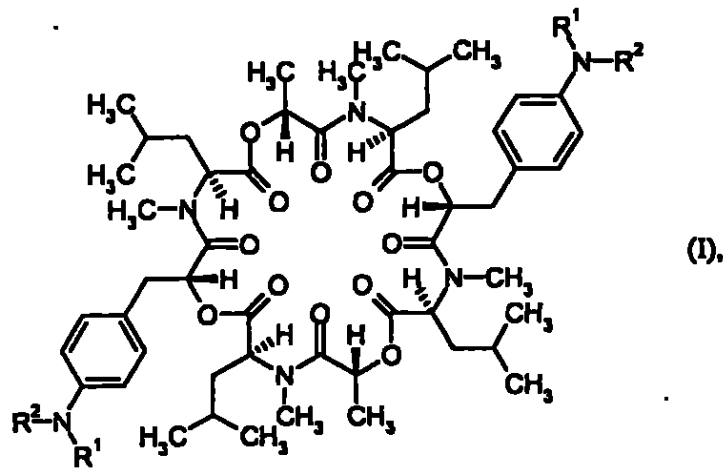
Ejemplo Nr. (n)	-NR ¹ R ²	MS: [m/z] M ⁺ H/M ⁺ +Na	Rendimiento [de la teoría]
1		1175/1198	26 %
2		1087/1109	67 %
3		1175/1197	26 %
4		115/1137	40 %
5		1151/1173	59 %

12F
122

Ejemplo Nr. (n)	-NR ¹ R ²	MS: [m/z] M ⁺ H/M ⁺ +Na	Rendimiento [de la teoría]
6		1171/1188 (M ⁺ +NH ₄)/1193	51 %
7		1131/-	20 %
8		1171(M ⁺)/1272/1294	65 %
9		1201/1223	36 %

REIVINDICACIONES

1.- Agente para la lucha contra las plagas animales, caracterizado porque tiene un contenido de un compuesto de la fórmula (I)



en la que

R^1 y R^2 significan, respectivamente, alquilo, alquenilo, ω -alcóxialquilo, ω -halógenoalquilo, arilalquilo en caso dado substituido o

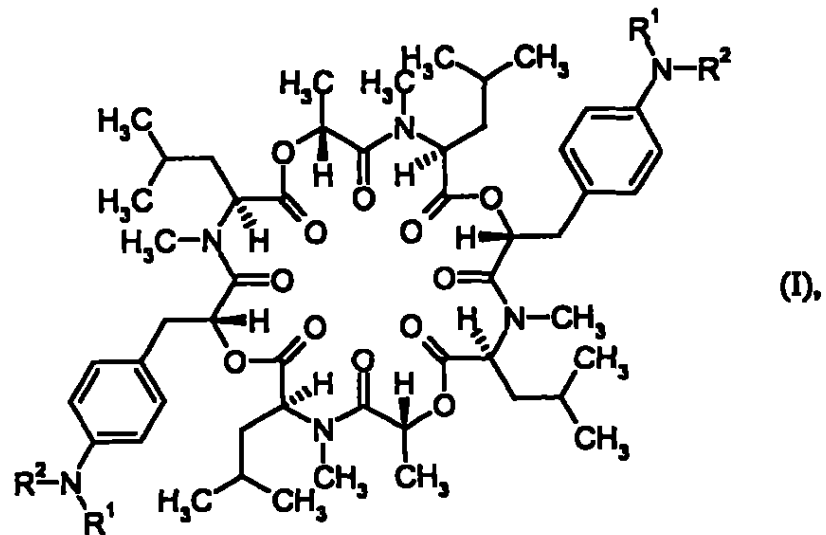
R^1 y R^2 también junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, significan un heterociclo saturado o insaturado, mono a tricíclico, en caso dado puentado, substituido en caso dado, que puede contener de uno a tres heteroátomos mas de la serie formada por nitrógeno, oxígeno y azufre, estando enlazados estos restos fundamentalmente, de manera respectiva, a través de un átomo de carbono saturado, con el átomo de nitrógeno y estando excluido morfolino (R^1 y $R^2 = -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$).

- 2.- Empleo del compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1, para la lucha contra las plagas animales.
- 3.- Empleo del compuesto de la fórmula (I) para la lucha contra los insectos.

~~123~~
124

R E S U M E N

La presente invención se refiere al empleo de ciclodepsipéptidos con 24 miembros de la fórmula (I)



en la que R^1 y R^2 tienen los significados indicados en la descripción,
para la lucha contra las pestes animales en agricultura, en silvicultura, en la
protección de los materiales así como a agentes pesticidas, que contienen estos
depsipéptidos así como a los nuevos depsipéptidos de la fórmula (I).

128
125

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 73,065
FECHA : NOVIEMBRE 27 DE 2000

Radicacion : 03097178 00303000 Folios: 128
Fecha (REC): 2000-12-21 17:35:19
Tramite : 092 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVOS CRECIMIENTOS

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	2825223	40,929,500.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
	TOTAL :	\$ 608,000.00

SOM: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

608 000.00 - 2000 - 11 - 21

Bayle AG
Col.: 00698.801141-4

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION [✓]

MODELO DE UTILIDAD []

- 1 Indicación de que se solicita la concesión de una patente []
- 2 Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- 3 Descripción de la invención []
- 4 Dibujos de ser estos pertinentes []
- 5 Comprobante de Pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- 1 Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- 2 Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. []
- 3 Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño. []
- 4 Comprobante de pago de las tasas establecidas. []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- 1 Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de trazado. []
- 2 Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. []
- 3 Representación gráfica del esquema de trazado []
- 4 Comprobante de pago de las tasas establecidas. []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Fax Radicación : 63977178 63993390 Folios: 128
Fecha (VCB): 2023-12-21 17:35:19
Tramite : 032 PATENTES D 1 REGISTRADO/ 411 PRESENTAR
Recepcionada PARA ACTIVIDAD DE MARCA COFACIADA

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 26 e-mail: info@pic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

127 30



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

2020
Bogotá, DC

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	00-97178
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio No.	0620
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el inventor al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).
- El interesado debe informar la dirección del solicitante, debido a que en la solicitud no aparece la misma. (Art. 27-b, D 486/00).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución Reglamentaria No. 210 del 15 de enero del 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

15 MAR 2001

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.

202027/202022

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: Info@sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia